

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 27 JUIN 1904,

PRÉSIDENTE DE M. MASCART.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE. — *Recherches sur le cyanogène : solubilités et polymérisation ;*  
par M. BERTHELOT.

« En poursuivant l'étude des analogies du cyanogène avec les éléments halogènes, j'ai été conduit à faire des observations qui jettent un jour nouveau sur les condensations et polymérisations de ce corps intéressant, susceptible d'être envisagé soit comme un radical composé, soit comme un nitrile, c'est-à-dire, à l'un et l'autre point de vue, comme un corps incomplet, non saturé, apte à se combiner par addition soit avec d'autres corps, soit avec lui-même (polymérisation), et à fixer les éléments de l'eau, de l'alcool, de divers sels, etc., en formant des composés où le carbone est de plus en plus condensé ; tous ces phénomènes étant corrélatifs de la réserve d'énergie emmagasinée par le radical et de son aptitude à dégager de la chaleur dans une multitude de transformations. Telle est, comme je l'ai montré, la clef thermochimique qui règle le mécanisme des phénomènes confondus sous les noms vagues et mal définis de catalyse ou actions de présence, phénomènes que le cyanogène manifeste, comme je vais le montrer, au plus haut degré.

» Commençons par l'étude de l'action des dissolvants, ou corps réputés tels, sur le cyanogène.

» La solubilité des gaz dans les dissolvants est régie par des lois bien connues, qui la ramènent soit à des conditions purement physiques (pression, température, coefficient de solubilité) ; soit à ces conditions jointes avec l'étude des combinaisons définies entre le gaz et le dissolvant, les



unes stables à la température ordinaire, les autres plus ou moins facilement dissociables par l'effet des variations de pression et de température.

» Toutes les expériences qui suivent ont été exécutées avec le mercure sans le contact de l'air. Le mercure n'a pas été attaqué.

» 1. *Eau*. — En examinant la solubilité du cyanogène dans l'eau, j'ai rencontré des anomalies singulières.

» Au début, le cyanogène pur étant agité avec l'eau ( $7^{\text{cm}^3}$ , 2) à une température voisine de  $20^\circ$ , la solubilité croît d'abord peu à peu avec le temps. Au bout de 2 heures, 1<sup>vol</sup> d'eau en avait dissous à saturation 3<sup>vol</sup>, 50, valeur inférieure à l'ancien chiffre 4<sup>vol</sup>, 5 donné dans les Manuels.

» On a poursuivi en ajoutant de temps à autre du cyanogène, afin qu'il y eût un excès de ce gaz non dissous, au moins dans les premiers moments.

» Au bout de 24 heures, avec agitation intermittente, la solubilité s'élève à 4<sup>vol</sup>, 67, le liquide commençant à se teinter en jaune.

Après 8 heures.....	<sup>vol</sup> 5,20
Après 72 heures.....	8,00
Après 96 heures ...	9,7

» On a cessé alors d'ajouter du cyanogène.

» L'expérience ayant été poursuivie ensuite jusqu'à l'absorption presque complète de ce gaz ( $77^{\text{cm}^3}$ ), le résidu n'en renfermait plus qu'une trace; mais il contenait  $7^{\text{cm}^3}$ , 6 d'acide carbonique et  $0^{\text{cm}^3}$ , 4 d'azote, ce dernier préexistant dans le gaz et l'eau employés.

» Pour vérifier la proportion de cyanogène dans un gaz de ce genre, on mesure d'abord sur une fraction l'absorption totale par la potasse ( $\text{Cy} + \text{CO}^2$ ); puis on ajoute à une autre fraction du gaz tonnant contenant un excès d'oxygène; on opère la combustion; on dose de nouveau l'acide carbonique, puis l'oxygène, qui doit être excédant, et l'on calcule la différence entre les deux dosages d'acide carbonique.

» Il résulte des constatations que la liqueur aqueuse, au bout de quelque temps, ne saurait plus être regardée comme renfermant une dose notable de cyanogène dissous simplement; car l'atmosphère gazeuse superposée aurait dû contenir alors ce gaz en proportion considérable.

» Ces observations sont conformes aux faits connus, relativement à la décomposition lente des dissolutions aqueuses de cyanogène. Ils montrent que cette décomposition commence à s'opérer dès le début et devient rapidement complète, ou à peu près. Elle ne résulte pas dès lors d'une simple



hydratation, comme l'atteste la transformation d'un vingtième environ du carbone du gaz en acide carbonique. La décomposition se poursuivrait sur des proportions indéfinies de cyanogène successivement ajouté, comme le montrent les expériences que je vais maintenant exposer. En tout cas, on ne saurait définir ainsi une solubilité normale et purement physique du cyanogène dans l'eau pure.

» 2. *Alcool absolu.* — On opère sur 4<sup>cm³</sup>,6 d'alcool, vers la température de 20°.

» La dissolution de cyanogène dans l'alcool a été d'abord immédiate, jusque vers le moment où un volume d'alcool en avait dissous 26 volumes. Au cours des additions successives, elle s'est poursuivie dans l'espace de 4 heures jusque vers 39 volumes; en même temps la liqueur se colore en brun de plus en plus.

» Après 48 heures et des additions successives, 89 volumes, sans absorption complète tout d'abord. Après 4 jours, 225 volumes. Un peu plus d'un litre de cyanogène avait été absorbé et il restait seulement 2<sup>cm³</sup> d'azote. La liqueur ne contenait plus de cyanogène libre.

» J'ai arrêté l'expérience, qui semblait susceptible d'être poursuivie indéfiniment. Il s'était formé un précipité brun et un liquide doué d'une odeur forte et repoussante, analogue à celle des carbylamines et des éthers cyanhydriques.

» Par l'action de l'eau, on a séparé la matière insoluble et la matière soluble. Toutes deux renfermaient des produits odorants et volatils en proportion notable. En outre, la matière insoluble, séchée à l'étuve à 110°, perd continuellement de son poids (un quart environ en 2<sup>h</sup>30<sup>m</sup>); par suite d'une dissociation, qui élimine peu à peu une portion volatile.

» Le poids restant représentait à peu près les deux tiers de celui du cyanogène mis en œuvre.

» Voici l'analyse des deux produits fixes, qui subsistaient après passage à l'étuve :

	Insoluble.		Soluble.	
	Composition centésimale.	Rapports atomiques.	Composition centésimale.	Rapports atomiques.
C.....	40,8	5	43,4	3,7
H.....	4,6	6,7	4,9	2,9
Az.....	43,0	4,4	36,1	2,6
O.....	11,6	1	15,6	1

» On voit que les deux produits ont fixé les éléments de l'eau. Le rap-



port du carbone à l'azote étant supérieur à l'unité montre qu'il y a eu également fixation d'une certaine dose de cet élément empruntée à l'alcool. Ces fixations accompagnent un phénomène de polymérisation, ou plutôt de condensation moléculaire provoquée par la présence de l'alcool et simultanée avec la fixation de ce composé.

» En tous cas, le cyanogène étant détruit continuellement et, en apparence, d'une façon indéfinie, il ne saurait à aucun moment s'agir d'une solubilité proprement dite, à coefficient bien déterminé.

3. *Acide acétique cristallisable* :  $C^2H^4O^2$ . — La dissolution du cyanogène dans l'acide acétique a donné lieu à des observations d'un caractère mixte. Absorption immédiate, 42<sup>vol</sup> de gaz pour 1<sup>vol</sup> de liquide; puis 49<sup>vol</sup> et 50<sup>vol</sup>, 5 après 3 jours. Elle est alors demeurée à peu près stationnaire, sauf de légères oscillations, attribuables aux variations de pression et de température. Le liquide est incolore et renferme de grandes quantités de cyanogène libre, déplaçable par une diminution de pression, ou par l'agitation avec de l'azote pur. Mais il contient aussi une certaine dose, faible d'ailleurs, de matière polymérisée, fixe et carbonisable par la chaleur.

» 4. Le *chloroforme* a dissous d'abord 19<sup>vol</sup> (pour 1<sup>vol</sup> de liquide) environ de cyanogène; mais, avec le temps, cette proportion s'est élevée vers 29<sup>vol</sup> à 30<sup>vol</sup> et est restée stationnaire. Le liquide contenait du cyanogène libre.

» 5. La *benzine* s'est comportée d'une façon analogue, l'écart entre l'absorption initiale et l'absorption finale (28<sup>vol</sup> pour 1<sup>vol</sup> de liquide) étant peut-être explicable par la lenteur de la saturation. Peut-être aussi se forme-t-il peu à peu quelque combinaison peu stable, analogue aux hydrates des gaz (?)

» 6. Avec le *terébenthène* (rectifié d'une façon extemporanée) l'écart (9<sup>vol</sup> et 10<sup>vol</sup> pour 1<sup>vol</sup> de liquide) ne surpasse pas les variations attribuables aux changements de température et de pression.

» Toutes ces expériences ont été faites sur la cuve à mercure, ce métal n'ayant pas été attaqué.

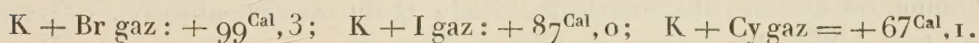
» D'après leurs résultats, on voit qu'avec les deux derniers liquides, et même avec le térébenthène, on se rapproche des lois normales d'une solubilité physique; tandis qu'avec l'eau et l'alcool on a affaire à une polymérisation, qui détruit à mesure plus ou moins vite le corps dissous.

» Nous allons retrouver des effets analogues et mieux caractérisés en présence du cyanure de potassium. »



CHIMIE. — *Recherches sur le cyanogène et sur sa réaction à l'égard du cyanure de potassium*, par M. BERTHELOT.

« On connaît la réaction que les éléments halogénés, l'iode et le brome notamment, exercent sur les sels alcalins et alcalino-terreux dérivés de leur première combinaison avec les métaux correspondants; réaction d'autant plus nette que la première chaleur de combinaison de l'élément halogène a été plus faible :



» Les triiodures, notamment, sont des composés bien définis. De là la pensée de rechercher l'existence des polycyanures. Je ne les ai pas obtenus; mais l'aptitude du cyanogène à former des combinaisons plus condensées s'est manifestée d'une manière frappante par des phénomènes de polymérisation, corrélatifs de la grande réserve d'énergie accumulée dans la formation, par ses éléments, de ce radical endothermique.

» Voici les faits :

» J'ai opéré avec le cyanure de potassium à diverses concentrations, dissous dans l'eau et dans l'alcool; avec ce même cyanure déjà combiné à l'état de cyanure double (cyanoferrure), ou bien encore décomposé en majeure partie avec équilibre et partage par l'action d'un acide faible. Toutes les expériences ont été faites sur le mercure, sans le contact de l'air; le mercure n'est pas attaqué.

» 1. *Cyanure de potassium* :  $9^{\text{g}}, 3 = 1^{\text{l}}$ . — J'ai opéré sur le mercure, par addition successive de cyanogène pur. L'absorption de ce gaz est rapide, vers  $20^{\circ}$ . Il est détruit rapidement, et en même temps que la liqueur se colore fortement, avec production d'un précipité brun.

» Le premier jour la liqueur en avait absorbé 19 fois son volume; au bout de 9 jours : 77 volumes. En poids, pour K Cy, il a été absorbé, 47 Cy: K Cy + 47 Cy, et l'action n'était pas épuisée.

» Le cyanure de potassium possède donc la propriété de polymériser une quantité indéfinie de cyanogène. Mais il disparaît lui-même simultanément, comme je le montrerai tout à l'heure. Au cours de cette expérience, comme dans les condensations en présence de l'eau, il s'est formé une proportion notable d'acide carbonique,

» 2. *Cyanure de potassium concentré* :  $542^g = 1^l$ . — En 2 jours la liqueur a absorbé 156 fois son volume, à la suite d'additions successives. L'action est loin d'être épuisée : mais la liqueur est changée en une masse pâteuse, qui se prête mal à la poursuite de l'expérience. A ce moment,  $1^{mol}$  de cyanure a absorbé 1,46 Cy, soit  $KCy + 1,46 Cy$  en présence de  $4,7 H^2O$ , sans que la limite soit atteinte.

» On a séparé par des lavages la matière soluble dans l'eau de la matière insoluble, toutes deux brunes et amorphes ; la matière insoluble, peu abondante, n'a pas été recueillie.

» La matière soluble, séchée à  $110^o$ , pesait  $1^g,039$ , poids supérieur à la somme du cyanure de potassium,  $0,542$  et du cyanure absorbé,  $0,317$ , en tout  $0,859$ . Il y a donc eu fixation de  $0,180 + x$ ,  $x$  étant la matière insoluble et les produits volatilisables à  $110^o$ . Cet excès représente au moins  $1,3 H^2O$  pour  $KCy$  employé. La polymérisation du cyanogène est donc accompagnée par la fixation des éléments de l'eau ; j'ajouterai par sa combinaison avec le cyanure de potassium qui disparaît, comme il va être dit.

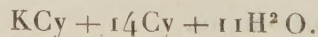
» 3. *Cyanure de potassium* (de concentration moyenne,  $93^g,6 = 1^l$ ). — La liqueur absorbe immédiatement 79 fois son volume de cyanogène. Par additions successives, en 1 jour,  $100^{vol}$ . Au bout de 13 jours,  $234^{vol}$ . Puis l'absorption se ralentit de plus en plus, mais rien n'en faisait prévoir le terme lorsque l'on a mis fin à l'expérience. A ce moment, le rapport entre le cyanure initial et le cyanogène fixé était  $KCy + 14 Cy$ . Il s'était formé environ  $0^g,040$  de  $CO^2$  gaz pour  $0^g,1076$  de  $KCy$  mis en œuvre ; ce qui ferait environ  $\frac{1}{2} CO^2$  par  $KCy$  ; mais ce gaz peut provenir en grande partie du cyanogène. Aucun autre gaz ne s'est manifesté.

» En résumé :

	Matière finale.		Matière initiale.
Produits fixes, solubles dans l'eau .....	$0,553$	$KCy$ .....	$0,108$
Produits insolubles .....	$0,499$	$Cy$ .....	$0,618$
Pertes par volatilité ou défaut de récolte .	$x$		$0,726$
	$1,052 + x$		

» Accroissement de poids : sur l'ensemble :  $0^g,326 + x$  ; sur la partie soluble composée de cyanure alcalin :  $0^g,445$ .

» Rapports calculés pour la fixation d'eau :





» La matière soluble fournit une liqueur orangée, dont l'évaporation laisse déposer continuellement des flocons. Il reste une substance saline, jaune, amorphe, ne contenant ni cyanures, ni mercure, et renfermant environ les 90 centièmes du potassium.

*Analyse des produits séchés à 110°.*

Matière insoluble.			Matière soluble.		
	En centièmes.	Rapports atomiques.		En centièmes.	Rapports atomiques.
C.....	31,0	3	C.....	25,2	2,1 16
H.....	3,2	3,5	H.....	4,1	4,1 30
Az.....	35,6	3	Az.....	25,7	1,84 14
O.....	28,2	2	O.....	32,1	2,0 15
Cendres...	2,0		K <sup>2</sup> O.....	12,9 (1)	1,37 1

» Les rapports pour la *matière insoluble* seraient voisins de  $3\text{Cy} + 2\text{H}^2\text{O}$ .

» Pour la *matière soluble*, on trouverait environ les rapports empiriques  $16(\text{Cy} + \text{H}^2\text{O}) + (\text{K}^2\text{O} - \text{H}^2\text{O})$ , avec un déficit d'un huitième sur l'azote (élimination d'ammoniaque et corps volatils).

» Le rapport atomique du carbone à l'alcali minéral est à peu près dodécuple dans la matière insoluble, ce qui correspondrait à une condensation beaucoup plus grande du cyanogène; conformément à ce que l'on observe pour les composés humiques insolubles comparés à leurs molécules génératrices.

» Quoi qu'il en soit, il résulte de ces chiffres que plusieurs molécules de cyanogène se sont associées à une molécule de cyanure de potassium; de façon à constituer des sels complexes, probablement multiples, mais dont la condensation rappelle en tout cas celle des rhodizonates et croconates dérivés de l'oxyde de carbone.

» 4. *Ferrocyanure de potassium*:  $1^{\text{mol}}(\text{FeCy}^2_4\text{KCy}) = 2^{\text{lit}}$ . — On opère sur le mercure. Cette liqueur absorbe lentement le cyanogène et se colore peu à peu en brun. Au bout de 3 jours, on y voit apparaître un précipité brun. Après 9 jours, la liqueur a absorbé 85 volumes de cyanogène. A ce moment, le résidu gazeux est formé de cyanogène et d'acide carbonique, à volumes à peu près égaux. Mais, après 21 jours, tout le cyanogène a disparu, avec production d'une nouvelle dose d'acide carbonique. En tout 0<sup>g</sup>,020 de CO<sup>2</sup> environ pour 1 centimètre cube de liqueur initiale.

(1) Cendres : 18,9; CO<sup>3</sup>K<sup>2</sup>, d'après une analyse spéciale.

» 1 molécule du sel (renfermant 4 K Cy) a absorbé ainsi 14 Cy. L'action n'était pas épuisée.

» Ces phénomènes correspondent à la réaction du cyanure alcalin, atténuée par sa combinaison avec le cyanure de fer, et répondant à une certaine dissociation du sel double.

» 5. *Cyanure de potassium et acide acétique étendus suivant les rapports*  $\text{K Cy} + \text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ . — 1 litre renfermait  $31^{\text{g}}, 2 \text{ K Cy}$ . La liqueur absorbe du cyanogène et brunit peu à peu. En 5 jours, l'absorption s'élève seulement à  $\text{K Cy} + 2,5 \text{ Cy}$ . Après 2 semaines, disparition totale du cyanogène et formation d'un peu d'acide carbonique.

» 6. *Cyanure de potassium dissous dans l'alcool à 85 degrés :*

$$10^{\text{g}}, 7 \text{ K Cy} = 1 \text{ litre.}$$

Absorption très rapide de cyanogène, avec coloration en brun et précipité. Au bout de 1 heure et demie, la liqueur a absorbé 185 fois son volume de cyanogène. En 7 jours (additions successives), 356 volumes.

» Rapports  $\text{K Cy} + 181 \text{ Cy}$ . Ce rapport est comparable à celui de l'alcali au cyanogène générateur, dans la matière insoluble, obtenu plus haut avec le cyanure de potassium et l'eau. La réaction se poursuit d'ailleurs indéfiniment.

» Matières employées :

K Cy.....	0 <sup>g</sup> , 026
Cyanogène.....	1 <sup>g</sup> , 892
	<hr/>
	1 <sup>g</sup> , 918

» Dans cette expérience, comme dans la réaction du cyanogène sur l'alcool seul, il s'est formé des composés volatils assez abondants, dérivés complexes de la molécule alcoolique.

» Je n'ai pas cru utile de pousser plus loin ces essais, en raison du problème spécial auquel je m'étais attaché. En effet, ils concourent à mettre en évidence l'extrême aptitude du cyanogène à former des produits polymérisés et condensés, dont la progression est indéfinie, et qui résultent de son association avec les corps réputés propres à le dissoudre; tels que l'eau, l'alcool, le cyanure de potassium.

» Cette aptitude correspond, je le répète, au caractère incomplet et



endothermique <sup>(1)</sup> de la molécule de ce nitrile jouant le rôle de radical composé. Les produits polymérisés sont susceptibles ensuite de réactions secondaires, qui engendrent les corps multiples, observées autrefois dans les dissolutions aqueuses de cyanogène et d'acide cyanhydrique.

» Ces propriétés sont analogues à celles de l'acétylène, générateur direct des carbures pyrogénés, par polymérisations et combinaisons successives.

» Le rôle même des agents qui déterminent les transformations du cyanogène peut, comme il arrive dans la plupart des actions de présence, être comparé soit à celui des déterminants des transformations de l'eau oxygénée, soit des agents d'hydratation des glucosides, des glycérides, des éthers, des amides <sup>(2)</sup> et être assimilé à celui des ferments, rôle indépendant des actions vitales, comme je le faisais observer il y a un demi-siècle <sup>(3)</sup>.

» L'eau, l'alcool, le cyanure de potassium surtout déterminent ainsi la destruction d'un nombre indéfini de molécules de cyanogène, en concourant d'ailleurs eux-mêmes à la formation de produits nouveaux, dont l'évolution complexe rappelle celle des digestions physiologiques et des putréfactions. Il n'est pas jusqu'au cyanogène, mis en présence des dissolvants, qui ne joue en quelque sorte le rôle de son propre ferment. L'un des principaux caractères de tous ces phénomènes résulte de leur mécanisme thermochimique <sup>(4)</sup>; en effet, les systèmes moléculaires envisagés ici se modifient en vertu de leurs énergies internes, qui fournissent les ressources nécessaires pour accomplir les travaux chimiques de leurs métamorphoses. »

CHRONOGRAPHIE. — *Sur la distribution de l'heure à distance, au moyen de la télégraphie électrique sans fil.* Note de M. G. BIGOURDAN.

« Plusieurs villes ont fait installer des appareils qui distribuent la même heure dans tous les quartiers. A Paris, par exemple, quinze horloges, reliées

---

(1)	$C^2 + Az^2$	$= C^2 Az^2$ gaz absorbe.....	Cal
	$C^2 + H^2$	$= C^2 H^2$ gaz » .....	—73,9
	$C + H + Az$	$= CHAz$ gaz » .....	—58,1
			—30,5

<sup>(2)</sup> *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, p. 589 et suiv.

<sup>(3)</sup> *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, p. 534 et suiv.; *action de contact*, p. 571 et suiv.; *fermentations*, p. 617, etc.

<sup>(4)</sup> *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 28 et suiv.; p. 453 et suiv.



à l'Observatoire par des fils électriques, sont disséminées dans les divers arrondissements et donnent partout l'heure de notre premier méridien.

» En raison même des circuits qu'il a été nécessaire d'établir, ce système est coûteux et d'un usage limité. Ces inconvénients peuvent être beaucoup atténués aujourd'hui par la télégraphie électrique sans fil, dont l'emploi permet de simplifier considérablement l'envoi de l'heure à distance : j'ai fait dans cette voie quelques essais <sup>(1)</sup> que je me propose de faire connaître.

» Une horloge directrice, ouvrant un contact électrique à chaque seconde, commande un relais qui, à son tour, lance un courant dans le circuit primaire d'une bobine d'induction munie d'un oscillateur ; le circuit induit de cette bobine fournit ainsi une décharge oscillante de durée très courte qui éclate régulièrement à chaque seconde.

» Les deux pôles du fil fin de la bobine sont reliés, l'un à la terre, l'autre à une antenne de quelques mètres : par le moyen de cette antenne les étincelles commandent à distance des récepteurs d'ondes électriques, et ainsi tous ces récepteurs battent, à un intervalle constant près, chaque seconde de la pendule directrice.

» J'ai essayé deux récepteurs différents ; le plus simple est un radio-téléphone du système Popoff-Ducretet : on y entend très nettement chaque seconde battue par la pendule directrice. Le second, qui est inscripteur, se compose d'un poste récepteur ordinaire de télégraphie sans fil ; pour avoir des signaux plus nets j'y ai parfois remplacé le récepteur Morse par un chronographe à bande et à plume : avec ce chronographe, qui débite environ 1<sup>cm</sup> de bande par seconde, les signaux obtenus sont bien nets, et l'heure de chacun d'eux peut être relevée à  $\frac{2}{100}$  ou  $\frac{3}{100}$  de seconde près.

» Quoique les moyens employés dans ces essais fussent bien modestes, on obtenait une très bonne transmission dans une station éloignée de 2<sup>km</sup> ; et certainement on aurait pu aller à une distance notablement plus grande s'il avait été facile d'y installer des appareils de réception. Aussi nous paraît-il hors de doute qu'avec des moyens peu coûteux on pourrait distribuer ainsi l'heure dans tous les points de Paris et même de la banlieue.

» Pour numérotter les minutes et secondes, on conviendrait de commencer les émissions à la seconde zéro de telle minute et de faire des interruptions, par exemple de 10 en 10 secondes. D'ailleurs, pour la minute il

---

(1) J'ai pu faire ces essais grâce à l'obligeance d'un constructeur bien connu, M. Ducretet, qui m'a prêté une bonne partie des appareils nécessaires ; je suis heureux de lui offrir tous mes remerciements, ainsi qu'à M. Roger, son ingénieur.



ne saurait y avoir d'erreur, car lorsqu'on a besoin de l'heure exacte on dispose généralement de garde-temps qui ne laissent aucune incertitude de plus de quelques secondes.

» Il est inutile d'insister sur les avantages que présenterait cette distribution de l'heure, non seulement pour les usages de la vie courante, mais surtout au point de vue scientifique et industriel : par ce moyen, les laboratoires, les établissements scientifiques en général, les horlogers, les constructeurs d'instruments de précision, etc., pourraient, sans déplacement, avoir l'heure avec la plus grande exactitude.

» Parmi les opérations scientifiques appelées à bénéficier immédiatement de ce mode de transmission de l'heure, on peut citer les déterminations de l'intensité de la pesanteur avec le pendule et même les déterminations de longitudes, surtout quand la portée de la télégraphie sans fil aura été augmentée.

» Pour les usages courants, la précision demandée ne dépasse pas  $0^s,3$  à  $0^s,4$  et, comme il est relativement facile de maintenir au-dessous de cette quantité la correction d'une pendule, celle-ci servirait à distribuer l'heure qui serait dite *sans correction*. Mais, quand on voudrait la plus haute précision, on ferait distribuer l'heure par l'horloge même sur laquelle on observe les passages des étoiles : alors on pourrait donner immédiatement la correction approchée de cette horloge et l'on ferait connaître plus tard sa correction exacte, quand on aurait réduit les observations astronomiques destinées à donner cette correction avec précision. »

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur la distillation d'un mélange de deux métaux.* Note de MM. HENRI MOISSAN et O'FARRELLEY.

« L'emploi facile du four électrique dans le laboratoire nous a permis d'étendre un grand nombre de nos expériences entre des limites de température beaucoup plus éloignées que par le passé. L'un de nous a déjà obtenu la volatilisation, au four électrique, de tous les corps regardés jusqu'ici comme réfractaires <sup>(1)</sup>; il s'est servi aussi de la constance que fournit le point d'ébullition d'un métal pour régler la température dans différentes préparations.

---

(1) H. MOISSAN, *Étude de quelques phénomènes nouveaux de fusion et de volatilisation produits au moyen de la chaleur de l'arc électrique* (*Comptes rendus*, t. CXVI, 1893, p. 1429, et le *Four électrique*, 1897, p. 41).



» Nous avons pensé à appliquer cette méthode nouvelle, à l'étude de la distillation de deux métaux dont les points d'ébullition étaient assez différents. Pour simplifier les premières expériences, nous avons choisi des métaux qui ne fournissent pas de carbures, à la température du four électrique, tels que le cuivre, le zinc, le cadmium, le plomb et l'étain.

» Au début de nos recherches, nous avons commencé par chauffer graduellement, pendant des temps différents, des poids déterminés de l'alliage dans des nacelles placées dans un tube de charbon. Nous avons utilisé le four à tube décrit par l'un de nous <sup>(1)</sup>. Plus tard, nous avons simplement chauffé l'alliage dans un creuset ordinaire, et nous avons prélevé, après des temps mesurés, des échantillons qui ont été soumis à l'analyse. Enfin, pour nous rendre compte de la variation de la composition d'après la quantité de matière distillée, nous avons chauffé des poids déterminés d'alliages connus dans un creuset échancré, muni de son couvercle et nous avons pesé et analysé le résidu.

» Comme ces expériences ne portent que sur des poids de métaux peu élevés, nous avons toujours opéré avec un courant peu intense de 450<sup>amp</sup> à 500<sup>amp</sup> sous 110<sup>volts</sup>.

» 1° *Cuivre et zinc*. — Nous avons chauffé 40<sup>g</sup> d'un alliage qui contenait 60 pour 100 de cuivre dans quatre nacelles chauffées avec un courant de 450<sup>amp</sup> sous 110<sup>volts</sup>. Pour obtenir un régime comparable, le temps était mesuré à partir du moment où le métal entraînait en fusion. La première nacelle a été chauffée 1 minute, la deuxième 2 minutes et demie, la troisième 5 minutes, et la quatrième 8 minutes. Toutes les nacelles ne renfermaient plus après l'expérience que du cuivre exempt de zinc.

» 2° *Cuivre et cadmium*. — 75<sup>g</sup> de cuivre et 25<sup>g</sup> de cadmium ont été chauffés au creuset avec un courant de 400<sup>amp</sup> sous 110<sup>volts</sup>. Nous avons prélevé un échantillon de 8<sup>g</sup>, après 3 minutes, et un échantillon de 45<sup>g</sup>, après 6 minutes. Ces deux échantillons ne renfermaient plus qu'une trace de cadmium. La séparation est à peu près complète.

» 3° *Cuivre et plomb*. — a. 80<sup>g</sup> de cuivre et 20<sup>g</sup> de plomb ont été chauffés dans un creuset avec un courant de 500<sup>amp</sup> sous 110<sup>volts</sup>. Nous avons recueilli un échantillon de 20<sup>g</sup> après 2 minutes; il ne renfermait que 14,7 pour 100 de plomb. Un échantillon de 30<sup>g</sup>, pris après 5 minutes, ne contenait plus

---

(1) H. MOISSAN, *Sur un nouveau modèle de four électrique à réverbère et à électrodes mobiles* (*Comptes rendus*, t. CXVII, 1893, p. 679).



que 5,2 pour 100. Enfin un échantillon de 8<sup>g</sup>, prélevé après 8 minutes, ne renfermait que 0<sup>g</sup>,8 de plomb pour 100.

» *b.* Cette expérience a été répétée avec un mélange de parties égales de cuivre et de plomb, 75<sup>g</sup> de l'un et de l'autre, et après une distillation énergique produite par un courant de 600<sup>amp</sup> sous 110<sup>volts</sup>, un échantillon recueilli, après 3 minutes, renfermait moins de 0,1 pour 100 de plomb.

» *c.* Dans un autre essai, 97<sup>g</sup> de cuivre et 60<sup>g</sup> de plomb ont été chauffés dans un creuset pendant 6 minutes, avec un courant de 450<sup>amp</sup> sous 110<sup>volts</sup>. Le résidu pesait 45<sup>g</sup> et ne contenait plus de plomb.

» *d.* Enfin, nous avons chauffé 60<sup>g</sup> de cuivre et 40<sup>g</sup> de plomb dans différents creusets pendant des temps variables, avec un courant de 450<sup>amp</sup> sous 110<sup>volts</sup>.

(1) Chauffe de 4 <sup>m s</sup>	Distillation 0.45 <sup>m s</sup>	Résidu 78 <sup>g</sup>	Plomb 26,6 pour 100.
(2) » 3.30	» 1.30	» 67,5	» 13,1 »
(3) » 3	» 1	» 64,5	» 13,9 »
(3a) Résidu de (3)	» 2	» 60,5	» 9,1 »
(3b) » (3a)	» 2	» 14	» 0,0 »

» 4° *Cuivre et étain.* — *a.* Nous avons chauffé 40<sup>g</sup> d'un alliage qui renfermait 48 pour 100 d'étain dans une nacelle du four électrique à tubes (courant : 450<sup>amp</sup>, 110<sup>volts</sup>). Après une ébullition d'une minute, le résidu renfermait 52,8 pour 100 d'étain et 47 pour 100 de cuivre.

» *b.* On a chauffé 30<sup>g</sup> d'un alliage à 25 pour 100 d'étain dans trois nacelles différentes, et, après une ébullition de 20 minutes en deux fois, l'alliage de la première nacelle contenait 46,7 pour 100 d'étain. L'alliage de la deuxième nacelle a été chauffé 5 minutes avec un courant de 600<sup>amp</sup>. Il contenait ensuite 30,5 d'étain. L'alliage de la troisième nacelle a été chauffé 10 minutes avec un courant de 600<sup>amp</sup>. Le métal restant contenait 30 pour 100 d'étain.

» *c<sup>1</sup>.* 140<sup>g</sup> de cuivre et 60<sup>g</sup> d'étain ont été chauffés dans un creuset avec un courant de 500<sup>amp</sup>. Un échantillon, prélevé après 3 minutes, contenait 29,9 pour 100 d'étain, après 6 minutes 29,7 et après 9 minutes 33,7 pour 100.

» *c<sup>2</sup>.* 30<sup>g</sup> de cuivre et 70<sup>g</sup> d'étain ont été chauffés dans un petit creuset en employant un grand four, de façon à modérer l'action de la température de l'arc (courant 500<sup>amp</sup>, 110<sup>volts</sup>). Après 3 minutes l'alliage contenait

69,4 pour 100 d'étain, après 6 minutes 69,5, après 9 minutes 65,5, après 12 minutes 62,3.

» *d.* 31<sup>g</sup> de cuivre et 47<sup>g</sup> d'étain ont été chauffés dans un petit four avec un courant de 500<sup>amp</sup> sous 110<sup>v</sup>olts. Après une ébullition de 3 minutes, un échantillon de 16<sup>g</sup> renfermait 60,1 pour 100 d'étain; après 6 minutes un échantillon de 20<sup>g</sup> en renfermait 59,7 et après 9 minutes un échantillon de 9<sup>g</sup> en renfermait 60,4 pour 100.

» Nous étions donc arrivés, dans cette expérience, à un mélange d'étain et de cuivre qui, chauffé plus ou moins longtemps, distillait dans la même proportion.

» *e<sup>1</sup>.* 60<sup>g</sup> de cuivre et 40<sup>g</sup> d'étain ont été chauffés dans un creuset échancré à couvercle, avec un courant de 400<sup>amp</sup> sous 70<sup>v</sup>olts.

Première chauffe	4 <sup>m</sup> 5 <sup>s</sup>	distillation	2 <sup>m</sup> 3 <sup>s</sup>	résidu	96 <sup>g</sup> ,5	renfermant	40,4	pour 100 Sn
» reprise	5	»	2.30	»	95			
» »	5	»	2.30	»	85,4	»	41,8	»
Deuxième chauffe	5	»	2.30	»	89	»	40,4	»
» reprise	5.30	»	3	»	71,5	»	43,2	»
» »	4.30	»	2.30	»	44	»	46,1	»
» »	5	»		»	31,5	»	50,6	»

» *e<sup>2</sup>.* 20<sup>g</sup> de cuivre et 40<sup>g</sup> d'étain ont été chauffés dans les mêmes conditions.

Pendant	4 <sup>m</sup> 0 <sup>s</sup>	distillation	2 <sup>m</sup>	résidu	92 <sup>g</sup>	renfermant	79,9	pour 100 Sn
»	7.30	»	5	»	82	»	78,2	»
»	6.30	»	3	»	62,5	»	77,7	»
»	4.30			»	51,5	»	76,3	»

» *e<sup>3</sup>.* 30<sup>g</sup> de cuivre et 70<sup>g</sup> d'étain ont été chauffés dans les mêmes conditions, et après 3 minutes d'ébullition le résidu de 65<sup>g</sup> ne renfermait plus que 65,3 d'étain pour 100.

» 5<sup>o</sup> *Étain et plomb.* — *a<sup>1</sup>.* 50<sup>g</sup> d'étain et 50<sup>g</sup> de plomb ont été chauffés dans un creuset avec un courant de 400<sup>amp</sup> sous 110<sup>v</sup>olts. Après 2 minutes un échantillon de 8<sup>g</sup> ne renfermait plus que 4,8 pour 100 de plomb. Et, après 5 minutes, un échantillon de 20<sup>g</sup> n'en contenait plus que 1,5.

» *a<sup>2</sup>.* 55<sup>g</sup> d'étain et 5<sup>g</sup> de plomb, chauffés dans les mêmes conditions, ne renfermaient plus après 1 minute que 5,8 de plomb pour 100 et après 5 minutes que 0,28.



» Enfin 60<sup>g</sup> d'étain et 40<sup>g</sup> de plomb ont été chauffés de même avec un courant de 450<sup>amp</sup>.

1. Chauffe...	1.30 <sup>m s</sup>	Distillation..	0.30 <sup>m s</sup>	Résidu...	61,5	Étain...	83,1 pour 100
2.	2		0.45		59,5		87,8 »
3.	3		1.30		50		96,6 »
3. Repris....	2.30		1.15		41		99,7 »

» Si nous comparons le résultat de toutes ces expériences, nous voyons que l'ébullition d'un mélange de deux métaux se conduit exactement comme une distillation fractionnée et que la composition varie d'après le temps de la distillation ou plutôt d'après la quantité de matière qui a été distillée. Par exemple :

Cuivre + plomb au début.....	100 <sup>g</sup>	renfermaient.....	Pb 40	pour 100
» distillé 0 <sup>m</sup> .45 <sup>s</sup> ..	78	» .....	26,6	»
» » 1 <sup>m</sup> .30 <sup>s</sup> ..	67,5	» .....	13,1	»
» » 3 <sup>m</sup>	60,5	» .....	9,1	»

Cuivre + étain au début	l'alliage renfermait .....	Sn 70	pour 100
» chauffé 3 <sup>m</sup>	» .....	69,4	»
» » 9 <sup>m</sup>	» .....	65,5	»
» » 12 <sup>m</sup>	» .....	62,3	»

Étain + plomb au début.....	100 <sup>g</sup>	renfermaient.....	Sn 60	pour 100
» distillé 0 <sup>m</sup> .30 <sup>s</sup> ..	61,5	» .....	83,1	»
» » 0 <sup>m</sup> .45 <sup>s</sup> ..	59,5	» .....	87,8	»
» » 1 <sup>m</sup> .30 <sup>s</sup> ..	50	» .....	96,6	»
» » 2 <sup>m</sup> .45 <sup>s</sup> ..	41	» .....	99,7	»

» Lorsque nous chauffons un mélange de cuivre et de zinc, de cuivre et de cadmium ou de cuivre et de plomb, la quantité pour 100 de cuivre qui reste dans le résidu croît d'une façon régulière jusqu'à ce que l'on arrive au cuivre pur. La séparation est complète. Le phénomène est semblable avec l'étain et le plomb. Nous obtenons dans le creuset de l'étain à peu près pur.

» Quant à l'alliage de cuivre et d'étain, la quantité d'étain pour 100 augmente dans le résidu, lorsque le cuivre se trouve en excès. Au contraire,

lorsque l'étain va se trouver en grand excès, la quantité d'étain pour 100 va décroître pendant la volatilisation.

Alliage à 25		pour 100 Sn chauffé 20 <sup>m</sup> renferme 47		pour 100 Sn.	
»	40	»	10	»	50,6
»	55	»	5	»	56,8
»	80	»	10	»	76,3
»	70	»	12	»	62,3
»	60,2	»	9	»	60,4

» Ces résultats nous amènent à penser qu'il existe un mélange de cuivre et d'étain dont la composition ne varie pas pendant l'ébullition. Ce mélange correspond sensiblement à l'alliage défini et cristallisé Sn Cu, signalé par Stead (<sup>1</sup>).

» Un autre fait important, qui résulte de ces expériences, est la difficulté, assez grande, que présente la volatilisation de l'étain comparée à celle du cuivre.

» Si nous remarquons que le point de fusion de l'étain est de 226°, et que le point de fusion du cuivre est de 1056°, nous voyons que l'étain reste liquide dans une étendue très grande de température, puisqu'il ressort de nos expériences que son point d'ébullition est plus élevé que celui du cuivre.

» Dans ces expériences d'ébullition des métaux, nous avons rencontré des exemples qui correspondent aux trois types de la distillation d'un mélange de deux liquides. Le cuivre et le plomb se comportent, quand on les distille, comme un mélange de liquides partiellement miscibles, tel un mélange d'eau et d'éther. Au contraire, l'étain et le plomb se conduisent comme une dissolution d'eau et d'alcool. Quant au cuivre et à l'étain, ils ressemblent à une dissolution d'eau et d'acide formique, et il existe pour eux une température constante, bien que très élevée, à laquelle les deux corps possèdent la même tension de vapeur.

» Les lois qui président au fractionnement de deux liquides par distillation s'appliquent donc à l'ébullition des métaux à très haute température. »

---

(<sup>1</sup>) J. STEAD, *Microstructure of alloys* (Journ. chem. Industry, t. XVII, p. 3).



CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence qu'exerce sur le pouvoir rotatoire de certaines molécules, leur combinaison avec des radicaux non saturés. Éthers allyliques du bornéol, du menthol, du  $\beta$ -méthylcyclohexanol et du linalool.*

Note de MM. A. HALLER et F. MARCH.

« Comme suite à nos dernières recherches sur les pouvoirs rotatoires <sup>(1)</sup>, il nous a paru intéressant de voir dans quelle mesure augmentait la rotation spécifique de quelques alcools actifs du fait de leur combinaison, sous la forme d'éther oxyde  $R - OCH^2 - CH = CH^2$ , avec une molécule non saturée comme l'alcool allylique.

» Ces sortes d'éthers oxydes d'alcools terpéniques n'étant pas connus nous avons dû les préparer.

» *Éther bornylallylique*  $C^{10}H^{17}O - CH^2 - CH = CH^2$ . — On a chauffé au bain d'huile à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux 50<sup>g</sup> de bornéol gauche de N'gai et 8<sup>g</sup> de sodium en solution dans 120<sup>g</sup> de xylène pendant 16 heures environ. L'excès de sodium a ensuite été séparé et le dérivé sodé chauffé avec 80<sup>g</sup> d'iodure d'allyle jusqu'à réaction neutre. L'excès d'iodure d'allyle éliminé par distillation, on a ajouté au liquide 40<sup>g</sup> d'anhydride phtalique dans le but d'éthérifier le bornéol non transformé. Après avoir été chauffée pendant 5 heures au bain d'huile, la masse a été distillée pour séparer le xylène, et le résidu a été traité par de la soude étendue dans le but de dissoudre la phtalate acide de bornéol. La partie insoluble a été épuisée par de l'éther et la solution, après filtration, fut soumise à la distillation. On recueillit une portion passant de 98° à 99° sous 15<sup>mm</sup> et qui fut soumise à un nouveau traitement par l'anhydride phtalique.

» On obtint finalement un liquide bouillant de 105°-107° sous 17<sup>mm</sup> et dont la composition répondit bien à celle de l'éther cherché.

» Densité,  $D_4^0 = 0,9376$ ,  $D_4^{24} = 0,9221$ ; réfraction moléculaire, 59,15; calculé, 59,025.

» Pouvoir rotatoire  $(\alpha)_D = -59^{\circ}6'$ ; pouvoir rotatoire du bornéol employé  $(\alpha)_D = -35^{\circ}40'$ .

» *Éther menthylallylique*  $C^{10}H^{19}O C^3H^5$ . — Cet éther a été préparé de

(1) *Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 1370; t. CXXXVI, p. 788, 1222, 1613.

la même façon que l'éther bornylique. Comme pour le bornéol les rendements sont peu satisfaisants : avec 50<sup>g</sup> de menthol et 80<sup>g</sup> d'iode d'allyle, on a obtenu à peine 10<sup>g</sup> d'éther oxyde pur. Un second traitement à l'anhydride phtalique a encore été nécessaire pour séparer tout le menthol.

» L'éther menthylallylique bout à 103°-104° sous 13<sup>mm</sup>. C'est un liquide incolore, d'odeur spéciale et ne rappelant aucunement celle du menthol.

$D_4^0$ .....	0,8830	$D_4^{10}$ .....	0,8763
Réfraction moléculaire...	61,01	Calculée.....	61,127
Pouvoir rotatoire.....		$(\alpha)_D = -$	98°30'
Pouvoir rotatoire du menthol employé.....		$(\alpha)_D = -$	49°4'

» *Éther  $\beta$ -méthyl-cyclohexanolallylique*  $C^7H^{13}O.C^3H^5$ . — Le  $\beta$ -méthylcyclohexanol employé a été préparé par réduction de la  $\beta$ -méthylcyclohexanone au moyen du sodium en présence d'éther et d'eau. Cette cétone obtenue en partant de la pulégone possédait le pouvoir rotatoire

$$(\alpha)_D = + 11^{\circ}88'$$

qui concorde avec celui indiqué par Koudakow et Schindelmeiser<sup>(1)</sup> pour un produit d'une origine semblable. Le  $\beta$ -méthylcyclohexanol dérivé de l'hexanone employée dans notre préparation contenait encore un peu de cétone et possédait le pouvoir rotatoire  $(\alpha)_D = + 1^{\circ}30'$  au lieu de  $(\alpha)_D = - 4^{\circ}7'$  accusé par les auteurs précédents.

» L'éther allylique de cet alcool a été obtenu de la façon suivante : 23<sup>g</sup> de  $\beta$ -méthylcyclohexanol sont dissous dans 50<sup>g</sup> de toluène et chauffés au bain d'huile avec 5<sup>g</sup> de sodium. Le dérivé sodé, débarrassé du toluène par distillation ainsi que de l'excès de métal, est chauffé très longtemps avec un excès de bromure d'allyle en présence d'éther. Lorsqu'une prise d'essai étendue d'eau se montre à peu près neutre au papier de tournesol, on traite par l'eau, on épuise avec de l'éther et l'on distille pour chasser l'éther et l'excès de bromure d'allyle. Le résidu est ensuite chauffé avec de l'anhydride phtalique à 140° pendant 2 heures, et la préparation se termine comme pour les autres éthers oxydes décrits plus haut.

» L'éther  $\beta$ -méthylcyclohexanolallylique constitue un liquide bouillant à 79-81° sous 18<sup>mm</sup>, dont la densité  $D_4^0 = 0,8837$  et  $D_4^{15} = 0,8738$ .

(1) *Journ. f. pr. Chem.*, 2<sup>e</sup> série, t. LXI, p. 477.



» La réfraction moléculaire trouvée = 47,58. Réfraction moléculaire calculée = 47,31.

» Son pouvoir rotatoire  $(\alpha)_D = -14^{\circ}20'$ .

» *Éther linalylallylique*  $C^{10}H^{17}OC^3H^5$ . — Cet isomère de l'éther bornylallylique a été préparé dans les mêmes conditions que ce dernier. Après plusieurs fractionnements, on arrive à isoler un liquide incolore, bouillant à  $103^{\circ}$ - $105^{\circ}$  sous  $15^{mm}$  et dont la densité  $D_4^0 = 0,8722$  et  $D_4^{16} = 0,8665$ . La réfraction moléculaire trouvée est égale à 61,45 alors que la réfraction moléculaire calculée est égale à 62,43. Le pouvoir rotatoire observé  $(\alpha)_D = +2^{\circ}2'$  tandis que le pouvoir rotatoire du linalool employé  $(\alpha)_D = -6^{\circ}20'$ .

» Dans le Tableau ci-dessous, nous réunissons les différentes constantes observées avec nos éthers-oxydes :

Éthers oxydes.	P. r. $(\alpha)_D$ de l'alcool	P. r. $(\alpha)_D$ de l'éther	Densité $D_4^0$	P. réfringent moléculaire.	P. réfringent moléculaire calculé $RM = \frac{n^2-1}{n^2+1} \times \frac{M}{D}$
	employé.	oxyde.			
Allylbornylique.....	$-35^{\circ}.40'$	$-59^{\circ}.06'$	0,9376	59,15	59,02
Allylmenthylique.....	$-49.4$	$-98.30$	0,8830	61,05	61,12
Allylméthylcyclohexanolique...	$+1.30$	$-14.20$	0,8837	47,58	47,31
Allyllinalylique.....	$-6.20$	$+2.02$	0,8722	61,45	62,43

» En considérant les nombres inscrits dans ce Tableau, on remarque que, sauf l'éther allyllinalylique, tous ces éthers oxydes possèdent un pouvoir rotatoire plus élevé que celui des alcools actifs mis en expérience.

» De plus, à part encore l'éther allyllinalylique <sup>(1)</sup>, dont la réfraction moléculaire est inférieure d'une unité à celle calculée, tous ces éthers oxydes possèdent un pouvoir réfringent moléculaire concordant avec celui que donne le calcul. La combinaison d'un radical non saturé avec  $I^{mol}$  active saturée ne semble donc pas exalter le pouvoir réfringent, comme le fait arrive avec nos dérivés du camphre avec les aldéhydes.

» Quant au pouvoir rotatoire de ces éthers, pour être en droit de tirer

---

(1) Les écarts constatés dans la réfraction moléculaire de cet éther tiennent, peut-être, à ce que ce composé renferme encore de petites quantités de linalool, le point d'ébullition de cet alcool étant voisin de celui de l'éther oxyde. Étant donné les conditions dans lesquelles on a préparé le dérivé sodé de l'alcool, il se pourrait aussi qu'il ait subi une hydrogénation partielle, ce qui aurait pour effet de diminuer son pouvoir réfringent.

des conclusions sur l'influence que peut exercer sur lui la présence du radical non saturé allylé, il faudrait qu'on pût comparer ce pouvoir rotatoire avec celui des molécules saturées correspondantes, c'est-à-dire des éthers oxydes bornyl, menthyl, méthylcyclohexanyl et linalyl-propyloxy. Nous avons fait des tentatives nombreuses et variées pour préparer ces éthers et avons jusqu'à présent complètement échoué.

» Quand on traite les dérivés sodés du menthol, du bornéol, etc., au sein du toluène ou du xylène par de l'iodure de propyle, c'est à peine si une minime quantité de l'éther halogène entre en réaction. Dans tous les cas, il n'a jamais été possible d'isoler un produit à point d'ébullition constant et répondant par l'analyse à l'éther oxyde cherché.

» Si l'on opère sous pression, en tubes scellés, à une température de 130°-140° pendant 8 heures, on observe à l'ouverture des tubes un abondant dégagement de propylène, et l'on ne réussit pas davantage à isoler l'éther oxyde dont on a en vue la préparation.

» Cette différence d'aptitude réactionnelle que nous venons de constater entre l'iodure d'allyle et l'iodure de propyle, vis-à-vis de nos alcools sodés, a d'ailleurs été observée depuis longtemps par J. Wislicenus sur d'autres dérivés sodés, notamment sur les éthers malonique et acétoacétique sodés <sup>(1)</sup>.

» Nous l'avons nous-même observée à l'occasion de nos études sur les éthers alcoylcamphocarboniques <sup>(2)</sup> et sur les alcoylmenthones <sup>(3)</sup>.

» MM. Hecht, Conrad et Brückner <sup>(4)</sup> ont, de leur côté, mis en évidence les écarts considérables observés dans les vitesses et les limites d'alcoylation, à différentes températures, des méthylate, éthylate et propylate de sodium par les iodures de méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, heptyle et octyle.

» L'insuccès de nos essais de propylation, au moyen de l'iodure de propyle, nous a conduit à tenter cette propylation au moyen du paratoluène-sulfonate de propyle  $\text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3\text{C}_3\text{H}_7$  qu'on obtient aisément en traitant le chlorure de l'acide *p*.toluènesulfonique par du propylate de sodium.

---

<sup>(1)</sup> J. WISLICENUS, *Annalen der Chemie*, t. CCXII, 1882, p. 239.

<sup>(2)</sup> A. HALLER, *Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 788.

<sup>(3)</sup> A. HALLER, *Comptes rendus*, t. CXXXVII, p. 1139.

<sup>(4)</sup> HECHT, CONRAD et BRÜCKNER, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. IV, 1889, p. 273.



» 50<sup>g</sup> de menthol ont été sodés comme précédemment au sein du toluène. A la solution, on a ajouté 80<sup>g</sup> de paratoluènesulfonate de propyle (par petites fractions, car le mélange s'échauffe fortement). La réaction reste cependant alcaline au tournesol, même après avoir chauffé le mélange longuement à l'ébullition, au bain d'huile. Après distillation du dissolvant, traitement par l'eau du résidu et rectification sur du sodium de l'huile surnageante, nous avons obtenu deux fractions, l'une passant de 112°-114°, sous 19<sup>mm</sup>, et possédant le pouvoir rotatoire  $\alpha = -43^{\circ}46'$ , et l'autre moins abondante, distillant de 114° à 116° sous 19<sup>mm</sup>.

» La première de ces fractions avait une composition se rapprochant de celle du propylmenthol (C, 78,12 pour 100, H, 12,87 pour 100; calculé pour C<sup>13</sup>H<sup>26</sup>O : C, 78,8 pour 100, et H, 13,1 pour 100), tandis que la seconde a donné des chiffres s'écartant davantage de la théorie.

» Des tentatives faites pour préparer par ce procédé les éthers bornyl- et  $\beta$ -méthylcyclohexanyle-propyliques n'ont pas abouti à des résultats plus nets. Aussi avons-nous renoncé à obtenir par cette voie ces éthers oxydes. Nous nous proposons de tenter cette préparation dans d'autres conditions. »

ÉNERGÉTIQUE BIOLOGIQUE. — *Le travail musculaire et sa dépense énergétique dans la contraction dynamique, avec raccourcissement graduellement croissant des muscles s'employant au soulèvement des charges (travail moteur)*. Note de M. A. CHAUVEAU.

« Cette étude a été entreprise avec la méthode et l'outillage qui ont servi dans l'étude précédente sur la contraction statique (<sup>1</sup>). On l'a pour-

---

(<sup>1</sup>) Ces moyens d'étude exigent une description sommaire qui sera faite ultérieurement avec figures à l'appui. L'outillage ne comprend pas seulement le système commutateur signalé dans ma première Note et qui a pour objet de faire passer les charges alternativement sur les fléchisseurs et les extenseurs de l'avant-bras. On y trouve encore :

1° Une plate-forme pivotante qui supporte l'avant-bras et la main et qui en annihile le poids;

2° Un appareil transmetteur qui communique, en les réduisant, les mouvements alternatifs de l'avant-bras à un treuil sur lequel s'enroulent les fils suspenseurs des charges à soutenir, à soulever ou à retenir à la descente.

C'est avec cet appareil transmetteur qu'est conjugué le système commutateur;

3° Un appareil des plus importants remplissant le rôle de guide automatique des

suivie au point de vue de la physiologie pure, sans préoccupation de la partie mécanique du sujet traité. Ceci ne veut pas dire que cette partie mécanique n'ait pas à bénéficier des résultats obtenus des présentes recherches. Mais il y a intérêt à se renfermer pour le moment exclusivement dans la question des *rapports de l'énergie dépensée par la contraction dynamique avec le travail intérieur ou biologique du muscle qui est mis en activité pour produire un travail extérieur moteur ou positif*.

» Il est évident que la contraction dynamique qui effectue le soulèvement des charges est soumise à des variations dans ses modes, suivant les conditions du travail extérieur. Celui-ci, considéré avec une valeur donnée  $Ph$ , peut croître de deux manières distinctes : 1° *par accroissement de la valeur de la charge  $P$* ; 2° *par accroissement de la hauteur  $h$ , du soulèvement de cette charge dans l'unité de temps*. Quelle est l'influence que l'adaptation de la contraction dynamique à ces deux modes, entièrement différents, d'accroître le travail extérieur exerce sur la dépense affectée à l'exécution du travail intérieur du muscle, c'est-à-dire sur ce travail intérieur lui-même? Il est extrêmement important de le savoir, tant au point de vue de la Science pure qu'à celui des applications pratiques.

» Aux contributions que j'ai déjà fournies sur ce point, j'ajoute celle que j'ai obtenue avec mon nouveau dispositif expérimental, en étudiant la dépense qu'entraîne le travail intérieur des muscles moteurs de l'avant-bras dans les deux cas suivants :

» PREMIER CAS. — *La valeur du travail mécanique varie en fonction de la valeur de la charge, la hauteur et la vitesse de son soulèvement restant constantes.*

» DEUXIÈME CAS. — *La valeur du travail mécanique varie en fonction de la hauteur et de la vitesse du soulèvement de la charge, celle-ci restant constante.*

» Ces deux cas ont fait l'objet de deux séries d'expériences.

PREMIÈRE SÉRIE D'EXPÉRIENCES. — DÉPENSE DE LA CONTRACTION DYNAMIQUE QUAND LA VALEUR DU TRAVAIL EXTÉRIEUR QU'ELLE EXÉCUTE CROIT EN FONCTION DE LA VALEUR DE LA CHARGE SOULEVÉE, LA HAUTEUR ET LA VITESSE DE SON SOULÈVEMENT RESTANT CONSTANTES.

» Les expériences ont été au nombre de quatre, dans lesquelles la charge étudiée a eu les valeurs  $1^{\text{kg}}$ ,  $5$ ,  $3^{\text{kg}}$ ,  $4^{\text{kg}}$ ,  $5$ ,  $6^{\text{kg}}$ , le nombre des alternances des fléchisseurs et des extenseurs de l'avant-bras restant constamment fixé

---

mouvements de l'avant-bras, guide sur lequel le sujet se règle pour le nombre et l'amplitude des oscillations qu'il doit imprimer au transmetteur dans l'unité de temps.



à 13. L'angle droit, qu'en position moyenne l'avant-bras formait avec le bras, se fermait ou s'ouvrait de 20° environ à chaque oscillation ou alternance. Il en résultait que le point d'application de la résistance entraînée dans le déplacement de l'avant-bras effectuait des parcours partiels d'environ 0<sup>m</sup>,34 chacun. Comme il y en avait 13 à la minute, le parcours total atteignait la valeur de 4<sup>m</sup>,42. C'est ce parcours uniforme de 4<sup>m</sup>,42 que les muscles de l'avant-bras étaient appelés à effectuer avec chacune des charges 1<sup>kg</sup>, 5, 3<sup>kg</sup>, 4<sup>kg</sup>, 5, 6<sup>kg</sup>.

» Les résultats obtenus sont consignés dans les Tableaux suivants :

TABLEAU A. — Une expérience détaillée, comme exemple.

a. Conditions des muscles.	b. Débit respiratoire.	c. Coefficients respiratoires	
		CO <sup>2</sup> exhalé.	O <sup>2</sup> absorbé.
		cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>
I. Repos.....	6,876	248	293
II. Travail avec 1 <sup>kg</sup> , 5.....	11,359	389	379
III. » » 3 <sup>kg</sup> .....	12,218	408	397
IV. » » 4 <sup>kg</sup> , 5.....	15,380	505	512
V. Repos.....	6,201	213	256
VI. Travail avec 6 <sup>kg</sup> .....	16,118	581	593
VII. » » 6 <sup>kg</sup> .....	19,802	629	591
VIII. » » 4 <sup>kg</sup> , 5.....	14,460	480	498
IX. Repos.....	6,355	213	256
X. Travail avec 3 <sup>kg</sup> .....	10,837	368	406
XI. » » 1 <sup>kg</sup> , 5.....	7,890	298	333
XII. Repos.....	5,680	216	292

TABLEAU B. — Résultats moyens de l'expérience détaillée ci-dessus.

a. Conditions des muscles.	b. Débit respiratoire.	c. Coefficients respiratoires		d. Quotient respiratoire.	e. Dépense du trav. musc. en O <sup>2</sup> absorbé.
		CO <sup>2</sup> exhalé.	O <sup>2</sup> absorbé.		cm <sup>3</sup>
		cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>		
A. Repos.....	6,278	225	274	0,821	»
B. Travail avec 1 <sup>kg</sup> , 5...	9,624	343	356	0,963	82
C. » » 3 <sup>kg</sup> .....	11,527	388	402	0,965	128
D. » » 4 <sup>kg</sup> , 5...	14,920	492	505	0,974	231
E. » » 6 <sup>kg</sup> .....	17,960	605	592	1,022	318

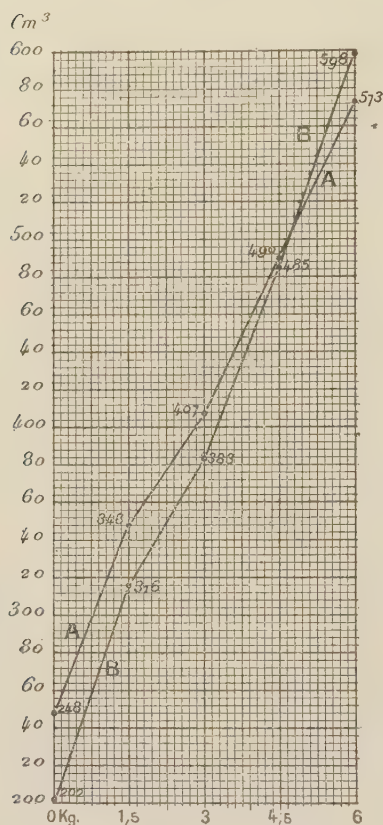
TABLEAU C. — Résultats moyens de l'ensemble des épreuves des quatre expériences.

a. Conditions des muscles.	b. Débit respiratoire.	c. Coefficients respiratoires.		d. Quotient respiratoire.	e. Dépense du travail des muscles en O <sup>2</sup> absorbé.
		CO <sup>2</sup> exhalé.	O <sup>2</sup> absorbé.		cm <sup>3</sup>
		cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>		
A. Repos.....	5,439	202	249	0,811	»
B. Travail avec 1,5.....	8,417	316	348	0,908	99
C. » 3.....	10,629	383	407	0,941	138
D. » 4,5.....	13,837	485	490	0,989	241
E. » 6.....	17,810	598	573	1,043	324

» Les résultats essentiels inscrits dans ce Tableau C, c'est-à-dire ceux qui concernent les coefficients respiratoires, sont figurés dans le graphique VII. Ils seront mis tout à

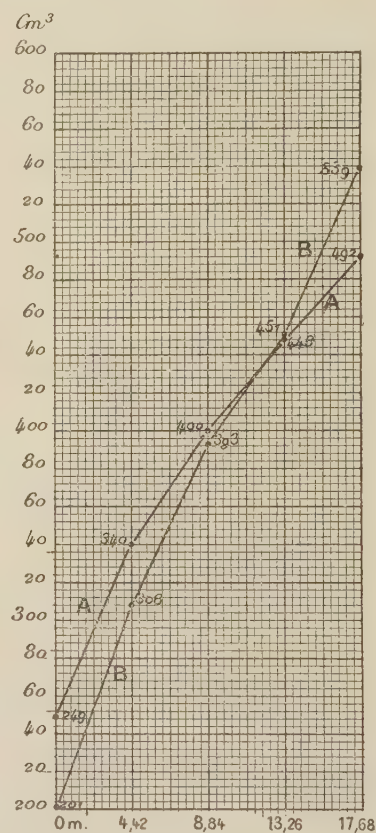
GRAPHIQUE VII.

Charges croissantes. — Parcours : 4<sup>m</sup>, 42.



GRAPHIQUE VIII.

Parcours croissants. — Charge : 1<sup>kg</sup>, 5.



Dans le *graphique VII*, le travail intérieur et sa dépense sont appliqués à la production d'un travail extérieur qui croît avec et comme la charge déplacée.

Dans le *graphique VIII*, le travail intérieur et sa dépense sont appliqués à la production d'un travail extérieur, de même valeur que le précédent, mais croissant avec et comme la longueur du chemin parcouru par la charge dans l'unité de temps.

A, marche de la consommation de O<sup>2</sup>, prise pour mesure de la dépense énergétique.

B, marche de l'exhalaison de CO<sup>2</sup>.

l'heure en parallèle avec ceux des expériences de la 2<sup>e</sup> série. La signification n'en ressortira que mieux.



DEUXIÈME SÉRIE D'EXPÉRIENCES. — DÉPENSE DE LA CONTRACTION DYNAMIQUE QUAND LA VALEUR DU TRAVAIL MOTEUR QU'ELLE EXÉCUTE CROÎT EN FONCTION DE LA HAUTEUR ET DE LA VITESSE DU SOULÈVEMENT DE LA CHARGE, CELLE-CI RESTANT CONSTANTE.

» Les expériences ont été au nombre de deux seulement <sup>(1)</sup>, dans lesquelles l'avant-bras, oscillant autour de la position de flexion à angle droit sur le bras, a fait exactement le même travail, graduellement croissant, que dans la série précédente, mais par des procédés différents. La charge constante, 1<sup>kg</sup>,5, effectuait le parcours partiel de 0<sup>m</sup>,34 d'abord 13 fois, puis 26, 29, 52 fois par minute. Ladite charge de 1<sup>kg</sup>,5 était donc soulevée dans cette unité de temps d'abord à 4<sup>m</sup>,42, puis à 8<sup>m</sup>,34, 13<sup>m</sup>,26, 17<sup>m</sup>,68.

» Les résultats des expériences sont consignés dans les Tableaux ci-après :

TABLEAU A. — Une expérience détaillée comme exemple.

a. Conditions des muscles.	b. Débit respiratoire.	c. Coefficients respiratoires.	
		CO <sup>2</sup> exhalé.	O <sup>2</sup> absorbé.
		cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>
I. Repos.....	4,789	180	227
II. Travail avec 13 altern.....	8,504	320	350
III. » 26 » .....	10,131	392	409
IV. » 39 » .....	13,907	485	442
V. Repos.....	5,280	179	228
VI. Travail avec 52 altern.....	18,328	574	506
VII. » 52 » .....	15,780	473	448
VIII. » 39 » .....	12,925	381	395
IX. Repos.....	4,789	167	234
X. Travail avec 26 altern.....	10,960	366	380
XI. » 13 » .....	8,811	300	334
XII. Repos.....	5,984	212	287

(<sup>1</sup>) Ce chiffre de 2 expériences est bien faible. J'en dirai presque autant du chiffre 4 atteint dans la première série. La variabilité des conditions du milieu physiologique exigerait un plus grand nombre d'épreuves, qui donneraient de meilleures moyennes. Mais ce sont là des travaux de laboratoire très durs, très absorbants, qui nécessiteraient un plus nombreux personnel que celui dont je dispose. Je n'ai, en effet, qu'un seul préparateur pour m'assister dans ces longues et laborieuses recherches. Grâce à l'assiduité, au zèle, à la collaboration compétente de M. J. Tissot, j'ai pu les mener à bien et en préparer la suite. Mais j'ai dû lui demander souvent de durs et pénibles efforts.

TABLEAU B. — *Résultats moyens de l'expérience détaillée ci-dessus.*

a. Conditions des muscles.	b. Débit respiratoire.	c. Coefficients respiratoires.		d. Quotient respiratoire.	e. Dépense du trav. musc. en O <sup>2</sup> absorbé.
		CO <sup>2</sup> exhalé. cm <sup>3</sup>	O <sup>2</sup> absorbé. cm <sup>3</sup>		
A. Repos . . . . .	5,188	185	244	0,758	»
B. Travail avec 13 altern.	8,657	302	342	0,883	98
C.       »       26       » .	10,545	379	394	0,962	150
D.       »       39       » .	13,416	433	419	1,033	175
E.       »       52       » .	17,054	523	477	1,096	233

TABLEAU C. — *Résultats moyens de l'ensemble des épreuves des deux expériences.*

a. Conditions des muscles.	b. Débit respiratoire.	c. Coefficients respiratoires.		d. Quotient respiratoire.	e. Dépense du trav. musc. en O <sup>2</sup> absorbé.
		CO <sup>2</sup> exhalé. cm <sup>3</sup>	O <sup>2</sup> absorbé. cm <sup>3</sup>		
A. Repos . . . . .	5,913	201	249	0,807	»
B. Travail avec 13 altern.	8,281	308	340	0,906	91
C.       »       26       » .	11,159	393	400	0,982	151
D.       »       39       » .	13,953	451	448	1,007	199
E.       »       52       » .	17,391	539	492	1,095	243

» On trouvera dans le graphique VIII la figuration des résultats essentiels, ceux qui sont donnés par les coefficients respiratoires.

» L'enseignement à tirer des deux séries d'expériences qui viennent d'être présentées sur la dépense énergétique engagée dans le travail intérieur du muscle qui se met en contraction dynamique, pour effectuer un travail extérieur moteur, est particulièrement donné par les deux courbes A des graphiques VII et VIII. D'une manière générale, ces deux courbes, représentatives de la consommation de O<sup>2</sup>, c'est-à-dire de l'énergie dépensée, montrent que la dépense croît avec le travail extérieur, mais non pas de la même manière, dans les deux modes d'accroissement dudit travail.

» Sur le graphique VII, où l'on voit ce travail extérieur s'accroître en fonction de la valeur de la charge soulevée, *l'accroissement de la dépense consacrée au travail intérieur des muscles suit très sensiblement l'accroissement de la charge.*

» Sur le graphique VIII, où le travail extérieur s'accroît en fonction de la hauteur du soulèvement du mobile, dans l'unité de temps, *l'accroissement de la dépense occasionnée par le travail intérieur des muscles marche*



*moins vite que celui du travail extérieur, dont la valeur est représentée sur l'abscisse, par la longueur du parcours de la charge.*

» L'emploi de l'énergie qui met le muscle en contraction dynamique est donc plus avantageux dans le cas où le travail extérieur qu'elle produit tire sa valeur de la longueur du parcours que la charge effectue dans l'unité de temps.

» On voit ainsi qu'il y a bénéfice à diviser les grosses charges et à en soulever rapidement chaque fraction, plutôt que de les porter lentement d'un seul coup à la hauteur voulue. C'est ainsi, par exemple, que la charge maxima de  $6^{\text{kg}}$ , utilisée dans nos expériences, au lieu d'être élevée en totalité à  $4^{\text{m}},42$  de hauteur en 60 secondes, gagnerait, au point de vue de la dépense, à être divisée en quatre parts de  $1^{\text{kg}},5$ , dont chacune serait portée en 15 secondes à la même hauteur, soit  $4^{\text{m}},42$ . Le résultat mécanique serait le même. Mais la dépense en  $\text{O}^2$  absorbé atteindrait  $325^{\text{cm}^3}$  dans le premier cas et  $243^{\text{cm}^3}$  seulement dans le second. D'où un gain d'environ 25 pour 100. C'est une économie considérable dont il y aura lieu de reparler. »

PHYSIQUE. — *Perfectionnements apportés au procédé photographique pour enregistrer l'action des rayons N sur une petite étincelle électrique.* Note de M. R. BLONDIOT.

« J'ai décrit précédemment <sup>(1)</sup> une méthode pour enregistrer par la photographie le renforcement que l'éclat d'une petite étincelle éprouve par l'action des rayons N. Je vais indiquer quelques perfectionnements qui facilitent notablement l'exécution de ces opérations délicates.

» En premier lieu, il est très avantageux de concentrer les rayons N sur l'étincelle à l'aide d'une lentille d'aluminium : à l'aide de cette lentille, placée entre la lanterne qui contient la lampe Nernst et la caisse où sont disposées l'étincelle et la plaque photographique, on forme sur l'étincelle un foyer conjugué du filament de la lampe, en se guidant pour ce réglage sur l'éclat de l'étincelle observée à travers un verre dépoli. Je n'ai pas constaté qu'il y eût lieu de choisir l'un plutôt que l'autre des foyers dus aux radiations d'indices différents émises par la lampe Nernst.

» Les pointes de platine entre lesquelles jaillit l'étincelle, examinées au microscope, doivent présenter une convexité bien régulière et être

---

<sup>(1)</sup> Voir *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 1227.

exactement en regard l'une de l'autre. Pour obtenir une étincelle sensible, je commence par rapprocher les pointes jusqu'au contact, puis je les écarte très lentement jusqu'à ce que l'étincelle, après avoir augmenté d'éclat, commence à diminuer : c'est vers ce maximum d'éclat que l'étincelle possède aussi son maximum de sensibilité ; on s'assurera avec soin que l'étincelle éprouve un renforcement bien visible par l'action des rayons N. Il est utile, tant pour la photographie que pour l'examen de l'étincelle, de couvrir le verre dépoli d'un papier noir percé seulement d'un trou de 18<sup>mm</sup> de diamètre vis-à-vis de l'étincelle : par ce moyen, l'impression photographique est mieux limitée et plus nette.

» Une dernière amélioration consiste à employer, pour le développement, un bain agissant très lentement. Grâce à ce moyen, on peut réussir à arrêter le développement avant que celle des deux images qui a été produite sans l'action des rayons N ait commencé à apparaître, bien que l'autre ait déjà une intensité notable ; si l'on préfère prolonger le développement, on obtient toujours des images inégales dans le sens prévu. Comme contrôle du bon fonctionnement de l'appareil, on peut, soit supprimer les rayons N pendant la photographie, soit les faire agir en enlevant le papier mouillé ou en le mouillant avec de l'eau salée : les deux images apparaissent alors simultanément au développement et demeurent égales en intensité. Toutes ces expériences ont été répétées un grand nombre de fois, sans un seul insuccès, en présence, ou pour mieux dire avec la coopération de savants éminents qui, à différentes reprises, m'ont fait l'honneur de venir voir mes expériences. »

PHYSIQUE. — *Actions des forces magnétique et électrique sur l'émission pesante ; entraînement de cette émission par l'air en mouvement.* Note de M. R. BLONDIOT.

« L'expérience très simple que voici montre que les forces magnétiques dévient l'émission pesante. Une pièce de 5<sup>fr</sup> étant assujettie horizontalement, et un écran à sulfure de calcium phosphorescent étant placé à 50<sup>cm</sup> au-dessous, chaque fois que cet écran est amené dans la verticale de la pièce, il devient plus visible que dans les positions voisines : suivant l'explication que j'ai donnée et qui, à ce que je crois, s'impose, la pièce projetée vers le bas une émission pesante qui, tombant sur l'écran, avive la phosphorescence. Si maintenant, de la colonne formée par cette émission,



on approche un aimant, on voit l'éclat de la phosphorescence diminuer; dès que l'on écarte l'aimant, cet éclat reprend sa première intensité. Pour que l'expérience réussisse, il faut que l'aimant soit placé de telle sorte que ses lignes de force rencontrent les trajectoires verticales de l'émission sous un angle notable; l'action de l'aimant est, au contraire, nulle quand ses lignes de force sont presque verticales dans la région située entre la pièce et l'écran. Tout cela fait entrevoir que l'émission pesante doit se comporter dans le champ magnétique comme un courant électrique (1).

» Il est essentiel de remarquer que les changements d'éclat que l'on observe dans les expériences précédentes ne peuvent être dus à l'action propre de l'aimant, car, comme on sait, cette action est toujours une augmentation.

» Afin d'étudier ces phénomènes d'une manière plus rigoureuse et plus précise, j'ai installé l'appareil suivant. Sur une table sont placés deux barreaux aimantés identiques NS, N'S' à section carrée (longueur 50<sup>cm</sup>, côté de la section 4<sup>cm</sup>), parallèlement l'un à l'autre, de façon que leurs pôles de noms contraires, N et S' d'une part, S et N' d'autre part, soient en regard l'un de l'autre, et laissent entre eux un intervalle de 6<sup>cm</sup>. Les aimants sont assujettis en porte-à-faux sur le bord de la table de telle façon que le champ compris entre N et S' se trouve en dehors de la table, et qu'ainsi l'espace soit libre au-dessus et au-dessous. Chacun des aimants est enveloppé complètement dans une feuille de plomb et enfermé dans un vase en verre, afin d'éliminer les actions qu'il pourrait exercer sur le sulfure, soit par des rayons N, soit par son émission pesante; on vérifie du reste que le sulfure promené tout autour des aimants, à quelques centimètres de distance, n'en éprouve aucune action appréciable.

» Une pièce de 5<sup>fr</sup> est assujettie un peu au-dessus du champ NS' et, de cette façon, la colonne d'émission pesante qui tombe de la pièce traverse ce champ.

» L'exploration de l'espace à l'aide d'un écran phosphorescent fournit alors les résultats suivants : on trouve encore, comme en l'absence du

---

(1) C'est seulement après l'envoi de la présente Note à l'Académie que j'ai eu connaissance du travail de M. Jean Becquerel concernant l'action du champ magnétique sur les rayons N et N<sub>1</sub> (*Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 1586). L'analogie est frappante entre les propriétés de l'émission pesante et celles des rayons issus des sources qu'a étudiées M. Jean Becquerel. Le rapprochement qu'il indique avec les rayons cathodiques est encore rendu plus intéressant par cette analogie.

champ magnétique, une colonne d'émission tombant verticalement de la pièce, mais, en outre, on en trouve deux autres, descendant aussi de la pièce, mais déviés de part et d'autre de la précédente dans le plan vertical mené parallèlement aux barreaux aimantés à égale distance de ceux-ci; la déviation, mesurée à 64<sup>cm</sup> au-dessous de la pièce, est d'environ 11<sup>cm</sup> de part et d'autre. Le champ magnétique NS' était très faible, inférieur à 100 unités C. G. S.

» On voit immédiatement que ces faits s'expliquent si l'on admet que la pièce émet trois sortes de particules : 1<sup>o</sup> des particules non électrisées; 2<sup>o</sup> des particules électrisées positivement; 3<sup>o</sup> des particules électrisées négativement. Chacun des *trains* de particules électrisées forme en effet un courant de convection, lequel, d'après la célèbre expérience de Rowland, est dévié par un champ magnétique comme un courant de conduction de même sens et de même débit.

» Cette hypothèse de l'électrisation des particules se prête à une vérification immédiate : chacune des deux colonnes déviées doit être attirée ou repoussée par un corps électrisé; c'est ce qu'il est en effet aisé de constater : un bâton de résine frotté, approché de l'une de ces colonnes, la repousse, comme on le reconnaît en la suivant dans son déplacement à l'aide de l'écran phosphorescent; l'autre colonne est, au contraire, attirée. Un bâton de verre frotté produit des effets inverses.

» Quant à la colonne qui n'est pas déviée par le champ magnétique, elle n'éprouve non plus aucune action de la part de ces corps électrisés.

» On peut aller plus loin : considérons l'une ou l'autre des deux colonnes déviées, par exemple celle qui est repoussée par la résine frottée : cette répulsion montre qu'elle est formée de particules électrisées négativement, et, comme ces particules se meuvent de haut en bas, elles forment un courant de convection assimilable à un courant de conduction ascendant; on peut donc prévoir le sens de la déviation par le champ magnétique. Le sens ainsi prévu concorde avec celui que montre l'expérience.

» Au cours de toutes ces expériences, j'ai eu l'occasion de constater quelques perturbations, peu marquées toutefois et ne masquant en rien les phénomènes; je ne tardai pas à reconnaître qu'elles étaient dues à des courants d'air. En dirigeant un courant d'air, même faible, sur l'émission pesante, on en dévie le cours; un éventail agité à la distance de 2<sup>m</sup> produit déjà un effet notable. Ainsi, l'air entraîne partiellement l'émission dans ses déplacements. Inversement, l'émission en mouvement doit entraîner l'air et, par suite, éprouver de ce chef une certaine résistance.



C'est sans doute pour cette raison que les trajectoires de l'émission pesante ne sont pas exactement des paraboles, mais bien des courbes paraissant avoir une asymptote verticale, comme dans le cas d'un projectile lancé dans un milieu résistant.

» Je consignerai ici le fait important suivant, bien qu'il n'ait pas de liaison immédiate avec ce qui précède : l'émission pesante agit sur une petite étincelle électrique comme les rayons N, et cette action peut être aisément enregistrée par la photographie. »

M. ARMAND GAUTIER, en présentant la 2<sup>e</sup> édition de son Ouvrage sur « l'Alimentation et les régimes », s'exprime comme il suit :

« J'ai l'honneur d'offrir à l'Académie des Sciences la 2<sup>e</sup> édition de mon Ouvrage : *L'Alimentation et les régimes chez l'homme sain et chez les malades* <sup>(1)</sup>.

» Quoique ne paraissant que quelques mois après la première, cette seconde édition s'est enrichie de nombreux documents et Chapitres nouveaux. On citera particulièrement ceux qui sont relatifs aux mécanismes de l'assimilation et de l'action des ferments; aux coefficients d'utilisation des aliments; au rôle des sels dans l'économie; à la fixation des régimes suivant les climats, le poids, la taille, les états pathologiques. On y trouvera un résumé des beaux travaux d'Atwater sur la nutrition. »

### NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un Membre, dans la Section d'Économie rurale, pour remplir la place laissée vacante par le décès de M. *Duclaux*.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 52,

M. Maquenne	obtient. . . . .	46 suffrages
M. Viala	» . . . . .	4 »
M. Künckel d'Herculais	» . . . . .	1 »

Il y a un bulletin blanc.

M. MAQUENNE, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est pro-

---

(1) Paris, juin 1904. Masson, éditeur.

clamé élu. Sa nomination sera soumise à l'approbation du Président de la République.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un Correspondant dans la Section d'Anatomie et Zoologie, en remplacement de M. *Alexandre Agassiz*, élu Associé étranger.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 47,

M. Waldeyer obtient la majorité absolue des suffrages.

M. **WALDEYER** est élu Correspondant de l'Académie.

### MÉMOIRES LUS.

M. **VIDAL** donne lecture d'un compte rendu, signé par le colonel et des officiers du 22<sup>e</sup> régiment d'infanterie coloniale, concernant une observation relative à l'action des engins paragrêles sur les phénomènes orageux :

• « Le 2 avril 1904, vers 8<sup>h</sup>30<sup>m</sup> du matin, une violente bourrasque de neige, venant de l'est est tombée sur tout le territoire d'Hyères. Les flocons en étaient serrés et, par moments, plus larges qu'une pièce de cinq francs.

» Au bout de quelques minutes, nous avons entendu M. le Dr Vidal, dont la propriété est voisine de la caserne du 22<sup>e</sup> Colonial, tirer quatre ou cinq de ses pétards paragrêles.

» L'effet en a été pour ainsi dire instantané; la neige a cessé de tomber sur nous ainsi que sur la propriété du Dr Vidal, tandis qu'elle continuait à tomber, pendant plus de 15 minutes, sur les propriétés plus éloignées, formant ainsi les parois d'un immense puits de 500<sup>m</sup> à 700<sup>m</sup> de diamètre, dont le poste de tir était incontestablement le centre.

» Cette intéressante et très concluante expérience a eu pour témoins une grande partie des officiers du 22<sup>e</sup> Colonial et le reste du personnel de notre régiment. »

### MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

M. **ALFRED BRUST** soumet au jugement de l'Académie un « Nouveau barème automatique pour calculs d'intérêts ».

(Renvoi à l'examen de MM. Maurice Levy.)

M. **AUGUSTIN CORET** demande l'ouverture d'un pli cacheté qu'il a déposé le 13 août 1894 et dont le dépôt a été accepté.

Ce pli, inscrit sous le n° 5039, est ouvert en séance par M. le Président. Il renferme une Note, accompagnée d'un dessin, sur un « Instrument de mesures électriques pour courants continus et pour courants alternatifs ».

(Renvoi à l'examen de M. Lippmann.)

### CORRESPONDANCE.

M. **WALLON**, Président du Comité de souscription pour le monument élevé à *Pasteur*, à Paris, place de Breteuil, invite l'Académie à se faire représenter à l'inauguration de ce monument qui aura lieu le samedi 16 juillet, à 9 heures trois quarts, en présence du Président de la République.

L'Académie charge son Président de la représenter à cette cérémonie.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Un Ouvrage de M. *Félix Henneguy*, intitulé : « Les Insectes; Morphologie, Reproduction, Embryogénie ». (Présenté par M. Giard.)

2° Un Volume ayant pour titre : « Travaux de la Station franco-scandinave de sondages aériens, à Hald; 1902-1903 ». (Présenté par M. Mascart.)

M. **EUG. TISSERAND**, élu Correspondant dans la Section d'Économie rurale, adresse ses remerciements à l'Académie.

GÉOMÉTRIE. — *Sur certaines classes de surfaces isothermiques.*

Note de M. **L. RAFFY**.

« Il n'existe, à ma connaissance du moins, que *deux* classes distinctes de *surfaces isothermiques* (ou surfaces à lignes de courbure isothermes) dont on ait pu exprimer les coordonnées d'une manière *entièrement explicite* au moyen de *deux fonctions arbitraires*; ce sont : 1° les surfaces minima et leurs inverses, 2° les surfaces de M. Thybaut et leurs inverses.



» Pour les unes comme pour les autres, les arguments des fonctions arbitraires sont les paramètres des lignes de longueur nulle. Mais cette propriété n'est pas la seule qui leur soit commune; en effet, *si l'on multiplie l'élément linéaire de l'une de ces surfaces par le carré de la demi-différence  $g$  de ses courbures principales, on obtient l'élément linéaire d'une sphère de rayon 1*. Pour le vérifier, rappelons d'abord que si l'on désigne par  $\pm R$  les rayons principaux d'une surface minima, par  $ds^2$  son élément linéaire, par  $d\sigma^2$  celui de sa représentation sphérique, on a les relations bien connues

$$ds^2 = R^2 d\sigma^2, \quad g^2 R^2 = 1,$$

d'où résulte notre proposition. Quant aux surfaces isothermiques (I) de M. Thybaut, elles sont définies par la propriété que toutes leurs sphères harmoniques touchent un même plan; leur élément linéaire (*Ann. de l'Éc. norm. supér.*, 1900, p. 586) a pour expression

$$ds^2 = \frac{4 A'(\alpha) B'(\beta) d\alpha d\beta}{g^2 [1 + A(\alpha) B(\beta)]^2};$$

ainsi  $g^2 ds^2$  est bien l'élément linéaire d'une sphère de rayon 1.

» D'autre part, il est aisé de voir que, si cette propriété appartient à une surface, elle appartient aussi à toutes les surfaces inverses, quels que soient le pôle et la puissance d'inversion. En conséquence, les inverses des surfaces minima et les inverses des surfaces de M. Thybaut jouissent de la propriété ci-dessus; de plus, des inversions réitérées conduiront toujours à des surfaces jouissant de cette même propriété.

» Or, si l'on fait abstraction de la symétrie et de la position, deux inversions successives peuvent être remplacées par une seule. Il semble donc qu'on n'obtiendra jamais par ce moyen que des surfaces minima, des surfaces (I) et des surfaces qui se déduiront de celles-là *par une seule inversion*. Mais il n'en est rien. On doit, en effet, avoir égard à un cas singulier remarquable, pour lequel la propriété du produit de deux inversions n'a plus lieu : c'est celui où les deux inversions successives ont pour pôles deux points *distincts*, mais *situés à distance nulle* l'un de l'autre.

» Voici deux propriétés faciles à démontrer : *Si l'on considère toutes les sphères qui passent par un point fixe et qu'on prenne leurs inverses par rapport à un point fixe situé à distance nulle du premier, toutes ces sphères inverses ont leurs centres sur un plan isotrope qui ne contient pas le pôle d'inversion; réciproquement, si l'on considère toutes les sphères qui ont leurs centres sur un plan isotrope et qu'on prenne leurs inverses par rapport à un point situé*

*hors du plan isotrope, toutes ces sphères inverses passent par un même point, situé à distance nulle du pôle d'inversion.*

» Dès lors, comme on sait que l'inversion conserve la propriété des sphères harmoniques, si l'on soumet une surface minima ( $S_0$ ) à une inversion par rapport à un pôle  $P_1$ , la transformée ( $S_1$ ) sera telle que toutes ses sphères harmoniques passeront par le point  $P_1$  (propriété *caractéristique* des surfaces minima). Si l'on prend l'inverse ( $S_2$ ) de ( $S_1$ ) par rapport à un point  $P_2$  situé à distance nulle de  $P_1$ , les sphères harmoniques de ( $S_2$ ) auront toutes leurs centres sur un plan isotrope, ce qui montre d'abord que toutes les surfaces ( $S_2$ ) sont imaginaires, ensuite qu'elles sont essentiellement distinctes des surfaces minima, des surfaces (I) et des surfaces qu'on déduit de celles-là par une seule inversion. Si l'on soumet à l'inversion une surface ( $S_2$ ) par rapport à un pôle  $P_3$  situé sur le plan isotrope lieu des centres des sphères harmoniques, on retrouve une surface douée de la même propriété. Mais si le pôle  $P_3$  est hors de ce plan isotrope, la surface ( $S_2$ ) se transforme en une surface dont toutes les sphères harmoniques passent par un point fixe situé à distance nulle de  $P_3$ , c'est-à-dire en une surface ( $S_1$ ) inverse de surface minima.

» Ainsi les surfaces ( $S_2$ ) sont les inverses des inverses des surfaces minima, la seconde inversion étant faite d'un pôle  $P_2$  situé à distance nulle du point  $P_1$  que l'on a pris comme pôle pour faire l'inversion des surfaces minima. Il va sans dire qu'elles sont isothermiques, qu'elles jouissent de la propriété relative au produit  $g^2 ds^2$ , enfin que leurs coordonnées, comme celles des surfaces minima, s'expriment d'une manière entièrement explicite au moyen de deux fonctions arbitraires. En leur appliquant la transformation de Bour et Christoffel, on retrouve des surfaces de même définition.

» Ces surfaces ( $S_2$ ) peuvent être identifiées avec une classe assez peu étudiée de surfaces, signalées par Ossian Bonnet (*Journ. Ec. Polytechnique*, cahier 42) comme étant de celles qui admettent une série continue de déformations sans altération des courbures principales. Mais l'illustre géomètre s'est contenté de les définir intrinsèquement. J'ai démontré en 1893 (*Bull. Soc. mathém. de France*) l'isothermie des surfaces d'Ossian Bonnet. En 1897, M. Hatzidakis (*Journ. de Crelle*, t. 117) a exprimé leurs coordonnées par des formules où des fonctions arbitraires figurent sous les signes d'intégration.

» Je prouverai dans une prochaine Communication que les cinq classes de surfaces considérées ci-dessus sont les seules surfaces isothermiques qui jouissent de la propriété relative au produit  $g^2 ds^2$  et je résoudrai en même

temps un problème qui se rattache aux importantes recherches de M. Darboux sur les surfaces isothermiques (*Comptes rendus*, t. CXXVIII). »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une classe d'équations aux dérivées partielles du second ordre*. Note de M. J. CLAIRIN, présentée par M. Appell.

« La détermination de toutes les équations aux dérivées partielles du second ordre à deux variables indépendantes réductibles à des équations linéaires par une transformation de Bäcklund semble difficile dans l'état actuel de cette théorie : je me suis proposé d'étudier un cas particulier de ce problème.

» Une équation linéaire aux dérivées partielles du second ordre admet toutes les transformations infinitésimales de contact dont les fonctions caractéristiques sont de la forme  $\lambda z + \varphi(x, y)$ ,  $\lambda$  représentant une constante et  $\varphi(x, y)$  une intégrale de l'équation considérée; les lettres  $x, y, z$  ont leur signification ordinaire, comme les lettres  $p, q, r, s, t$  qui seront employées plus loin. Il peut, dans certains cas, exister d'autres transformations infinitésimales de contact qui laissent invariante une équation linéaire aux dérivées partielles du second ordre : Sophus Lie a déterminé toutes les équations qui jouissent de cette propriété <sup>(1)</sup>. D'après un théorème général <sup>(2)</sup>, on peut de chacune de ces équations déduire des équations de Monge-Ampère à l'aide de transformations de Bäcklund de deuxième espèce.

» Les équations trouvées par Lie appartiennent à deux types différents : je m'occuperai seulement dans cette Note de celles qui sont de la forme

$$(1) \quad s + Y(y)q + z = 0,$$

réservant l'étude des autres pour une Note ultérieure.

» La transformation

$$\begin{aligned} x_1 &= q, & y_1 &= y, & z_1 &= z, \\ p_1(Yq + z) + p &= 0 \end{aligned}$$

fait correspondre à l'équation (1) l'équation

$$(2) \quad \begin{cases} [z_1 + x_1 Y(y_1)] [(q_1 - x_1)r_1 - p_1 s_1] \\ - p_1 [Y'(y_1) + 1] x_1 p_1 - Y(y_1) q_1 - z_1 \end{cases} = 0.$$

<sup>(1)</sup> *Archiv for Mathematik og Naturvidenskab*, t. VI, 1881, p. 328.

<sup>(2)</sup> *Annales de l'École Normale supérieure*, 3<sup>e</sup> série, t. XIX, 1902, Suppl., p. 20.



» Si  $Y$  est une fonction linéaire, l'on peut supposer l'équation (1) mise sous la forme

$$(3) \quad s + \alpha yq + z = 0,$$

en désignant par  $\alpha$  une constante, et effectuer d'autres transformations. La lettre  $\lambda$  représentant toujours une constante arbitraire, la transformation

$$\begin{aligned} x_1 &= x^\lambda q, & y_1 &= xy, & z_1 &= x^{\lambda+1} z, \\ (z_1 + \alpha x_1 y_1 - \lambda x_1) p_1 - y_1 q_1 + (\lambda + 1) z_1 + x^{\lambda+2} p &= 0 \end{aligned}$$

permet de déduire de l'équation (3) l'équation

$$(4) \quad \begin{cases} (z_1 + \alpha x_1 y_1 - \lambda x_1) [(q_1 - x_1) r_1 - p_1 s_1] \\ - y_1 [(q_1 - x_1) s_1 - p_1 t_1] \\ - p_1 [(\alpha + 1) x_1 p_1 - (\alpha y_1 - \lambda + 1) q_1 + z_1 - x_1] = 0. \end{cases}$$

On peut également à l'aide de la transformation

$$\begin{aligned} x_1 &= e^{\alpha xy - \frac{\lambda x}{2} y^2}, & y_1 &= x - \lambda y, \\ z_1 + x_1 q &= 0, & p_1 - y_1 + x_1 q_1 (p + \alpha y z) &= 0 \end{aligned}$$

passer de l'équation (3) à l'équation

$$(5) \quad \begin{cases} (z_1 - \alpha x_1 y_1) [(q_1 - x_1) r_1 - p_1 s_1] + \lambda [(q_1 - x_1) s_1 - p_1 t_1] \\ + p_1 [(\alpha - 1) x_1 p_1 - \alpha y_1 q_1 + z_1] = 0. \end{cases}$$

» Les transformations que nous avons indiquées sont des transformations ( $B_2$ ), mais ce ne sont pas les seules transformations que l'on puisse employer pour remplacer par des équations linéaires les équations obtenues, sans parler naturellement des transformations que l'on déduirait des précédentes en effectuant une transformation de contact. Il existe en particulier une infinité de transformations ( $B_3$ ) permettant de remplacer les équations (2), (4), (5) par des équations linéaires déduites de (1) ou de (3) à l'aide de transformations de M. Lucien Lévy. »

HYDRODYNAMIQUE. — *Remarques sur la propagation des percussions dans les gaz.* Note de M. E. JOUGUET, présentée par M. Jordan.

« 1. Dans un fluide visqueux, si les quantités  $v_x, v_y, v_z, \tau_x, \tau_y, \tau_z$  sont infinies avec les dérivées partielles  $\frac{\partial u}{\partial x}, \dots, \frac{\partial w}{\partial z}$ , il ne peut se propager

aucune onde de choc : ce théorème a été démontré par M. Duhem, auquel nous empruntons ici ses notations <sup>(1)</sup>. C'est ce qui arrive, en particulier, quand  $v_x, \dots, \tau_x$  ont la forme classique

$$v_x = -\lambda \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) - 2\mu \frac{\partial u}{\partial x}.$$

» Mais supposons le fluide très peu visqueux, comme le sont les gaz naturels, c'est-à-dire  $\lambda$  et  $\mu$  très petits. On y pourra alors observer des *quasi-ondes de choc* dont l'épaisseur sera de l'ordre de grandeur de  $\lambda$  et  $\mu$ . Dans le mouvement d'un tel fluide, la viscosité sera négligeable *partout ailleurs qu'à la traversée de la quasi-onde* <sup>(2)</sup>. Si l'épaisseur de la quasi-onde est assez petite pour qu'une longueur très grande par rapport à cette épaisseur puisse encore être considérée comme infiniment petite, les lois de sa propagation seront données par les formules de Riemann et Hugoniot. En particulier, pour les gaz parfaits, le mouvement étant supposé adiabatique, la loi de Poisson sera remplacée par la loi adiabatique dynamique d'Hugoniot.

» 2. A la traversée de la quasi-onde, le travail de la viscosité doit être négatif, et, par suite, le phénomène étant adiabatique, l'entropie spécifique doit croître. Or, considérons un mouvement 2 se propageant dans un mouvement 1. La loi d'Hugoniot est

$$(1) \quad \frac{p_1 + p_2}{2} + E \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho_1 - \rho_2} (U_2 - U_1) = 0$$

( $\rho$  densité,  $p$  pression,  $U$  énergie interne spécifique,  $E$  équivalent mécanique de la chaleur). S'il s'agit de gaz parfaits, elle s'écrit

$$(1)' \quad p_2 = p_1 \frac{(m+1)\rho_2 - (m-1)\rho_1}{(m+1)\rho_1 - (m-1)\rho_2}$$

( $m$  rapport des chaleurs spécifiques).

» Il est facile de voir, en tenant compte de (1)', que la différence d'entropie  $s_2 - s_1$  a le signe de  $\rho_2 - \rho_1$ . L'existence, dans un gaz parfait peu visqueux, d'une quasi-onde de choc propageant une dilatation *suyant la loi d'Hugoniot* serait donc contraire au principe de Clausius. Ce résultat est à rapprocher de ce qu'a dit Hugoniot sur la stabilité des discontinuités.

<sup>(1)</sup> DUHEM, *Recherches sur l'Hydrodynamique*, 1<sup>re</sup> série, p. 89.

<sup>(2)</sup> En particulier, on pourra parler de la *pression en un point du fluide* pour tout point extérieur à la quasi-onde.

» Dans ce qui suit, nous parlerons d'*ondes de choc*; il doit être entendu qu'il s'agira de quasi-ondes.

» 3. Plaçons-nous dans le cas des ondes planes. Le fluide est supposé enfermé dans un tuyau rectiligne, indéfini d'un côté, fermé de l'autre par un piston II. Soient  $a$  l'abscisse,  $r$  la densité d'une tranche dans l'état initial,  $x$  et  $\rho$  les mêmes quantités pour la même tranche au temps  $t$ . La vitesse  $D$ , *par rapport au champ des variables  $a, r$  de Lagrange*, d'une onde de choc séparant deux mouvements 1 et 2 est donnée par

$$(2) \quad D = \frac{\rho_1 \rho_2}{r^2} \frac{p_2 - p_1}{\rho_2 - \rho_1}.$$

» Les mouvements 1 et 2 sont adiabatiques. Dans l'un comme dans l'autre, la pression est fonction de la densité seule. Soient  $H_1$  et  $H_2$  les vitesses du son dans l'un et dans l'autre,

$$(3) \quad H_1^2 = \frac{\rho_1^2}{r^2} \left( \frac{dp}{d\rho} \right)_1, \quad H_2^2 = \frac{\rho_2^2}{r^2} \left( \frac{dp}{d\rho} \right)_2.$$

» Imaginons que le gaz soit d'abord immobile,

$$x_1 = a, \quad \rho_1 = r.$$

Brusquement, le piston II prend la vitesse  $V$  de manière à comprimer le gaz. Hugoniot a montré qu'un mouvement

$$x_2 = Ma + Vt + P$$

prend naissance et se propage dans 1 avec la vitesse  $D$ . Au bout d'un certain temps, supposons que la vitesse du piston II, restée uniforme et égale à  $V$  jusque-là, varie d'une manière continue. Il naît alors un mouvement 3

$$x_3 = f(a, t)$$

dans lequel la pression et la densité sont liées par la même loi que dans le mouvement 2 et qui se propage dans 2 avec la vitesse  $H_2$ . Le point représentatif  $x_3, a, t$  du mouvement décrit une surface développable; nous admettrons qu'il ne traverse pas l'arête de rebroussement de cette surface. Le temps écoulé entre la prise, par le piston, de la vitesse  $V$  et la naissance du mouvement 3 peut être aussi petit qu'on veut: on a alors une onde de choc séparant 1 et 3. Il est évident que, pour que cette onde propage le mouvement 3 dans le mouvement 1 sans altération, il faut que les vitesses  $D$  et  $H_2$  soient égales.



» 4. Or, prenons comme exemple les gaz parfaits pour lesquels

$$H_1^2 = m \frac{P_1 \rho_1}{r^2}, \quad H_2^2 = m \frac{P_2 \rho_2}{r^2}.$$

Il est facile de vérifier que  $D - H_1$  et  $H_2 - D$  ont le signe de  $\rho_2 - \rho_1$ . Comme  $\rho_2 > \rho_1$  en vertu de l'article 2, on voit que

$$(4) \quad H_1 < D < H_2.$$

» L'onde de choc se propagera donc en s'altérant, c'est-à-dire avec une vitesse variable, résultat conforme aux expériences de M. Vieille.

» 5. Ainsi que nous l'avons fait remarquer dans une Note antérieure <sup>(1)</sup>, toutes les formules de Riemann et Hugoniot sur la propagation des ondes de choc subsistent si le fluide étudié est le siège d'une réaction chimique, c'est-à-dire si la définition de son état exige l'intervention d'une variable chimique. Les raisonnements de l'article 3 s'appliquent encore à ce cas, à condition que les mouvements 1, 2, 3 soient tels que la pression y soit une fonction de la seule densité, ladite fonction pouvant, d'ailleurs, être différente pour le mouvement 1 d'une part et pour les mouvements 2 et 3 de l'autre. Nous essayerons, dans une prochaine Note, d'utiliser cette remarque pour l'interprétation de l'onde explosive. »

AÉRONAUTIQUE. — *Sur une nouvelle hélice aérienne.* Note de MM. H. HERVÉ et H. DE LA VAULX, présentée par M. Maurice Levy.

« Les expériences du ballon maritime *Le Méditerranéen* n'avaient porté jusqu'ici que sur l'emploi d'appareils passifs utilisant, pour la stabilité verticale, le plan d'équilibre de la surface de la mer, et, pour la dirigeabilité relative, ou déviation, la puissance du vent et la réaction de l'eau sur des organes appropriés. Les résultats obtenus permirent de passer à l'étude de dispositifs d'un ordre supérieur, c'est-à-dire d'engins actifs réalisant l'équilibre sans exiger de contact avec la surface liquide, et communiquant à l'aérostat une vitesse propre capable de le soustraire aux calmes, de produire une déviation à toute altitude et de contribuer indirectement à la stabilité verticale indépendante en déterminant, au moyen du vent relatif créé par la vitesse, l'équilibre thermique entre l'air ambiant et le gaz de

---

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, séance du 18 mars 1901.

l'aérostat. Nous avons établi, en effet, cette propriété dès nos premières expériences d'aéronautique maritime, au cours desquelles nous eûmes l'occasion d'observer longuement le rôle stabilisateur très efficace du vent relatif provoqué par la résistance du déviateur.

» L'exécution des essais concernant cette nouvelle série de recherches nous obligeait provisoirement à conserver la forme sphérique du sustentateur, afin de ne pas ajouter à tant d'autres difficultés celles qui résultent des exigences de la stabilité propre d'un aérostat allongé adapté aux besoins spéciaux de la locomotion aéromaritime. L'emploi d'une carène aussi résistante interdit encore, il est vrai, de compter sur la possibilité de longues traversées normales par ce moyen, mais il permet d'étudier en sécurité un grand nombre de problèmes relatifs aux applications d'une force motrice importante dans ces conditions, et de préparer utilement les expériences suivantes dans lesquelles la simple substitution d'une carène de très faible allongement à la sphère actuelle permettra aisément de doubler la vitesse.

» Or, pour obtenir un résultat appréciable avec un aérostat sphérique à moteur, il importait notamment d'apporter un soin particulier à l'établissement de l'organe propulseur.

» Le travail disponible sur l'arbre était limité par des motifs de poids et de durée de fonctionnement du moteur. Le diamètre maximum de l'hélice était donné par les proportions nécessaires de la suspension et par l'obligation de manœuvrer le propulseur en tous sens sous des angles considérables. L'emploi du métal pour les surfaces des ailes fut adopté dans le but de réduire les résistances directe et de frottement. Or, le diamètre pouvant atteindre 7<sup>m</sup>,30, et cette dimension devant être acceptée afin d'utiliser avantageusement l'inertie du fluide en agissant sur une colonne d'air de grande section et en réduisant la vitesse de rotation, il devenait indispensable de choisir un mode de construction capable d'assurer la *permanence de la forme* du propulseur dans les conditions de légèreté requises, ce qui fut obtenu par le couplage de quatre ailes, réunies en deux paires au moyen d'entretoises.

» Afin d'étudier isolément le rôle de chacun des éléments principaux de ce type d'hélices, nous fîmes construire en 1902 une machine d'essais permettant de mesurer simultanément, sur des hélices réduites à  $\frac{1}{6}$ , le travail et la poussée, non seulement au point fixe, mais en avancement.

» Les résultats suivants sont relatifs à une série d'expériences effectuées sur le grand propulseur au point fixe, en lieu clos, et en sustentation. Cette dernière disposition

était facile à réaliser grâce au mode de calage variable des ailes sur le moyeu. On remarquera toutefois que l'hélice n'a pas été spécialement construite en vue de cette application et qu'elle était expérimentée dans des conditions défavorables.

Nombre d'ailes.....	4 couplées
Nature des surfaces actives.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{aluminium poli, bords} \\ \text{tranchants} \end{array} \right.$
Diamètre.....	7 <sup>m</sup> , 30
Surface propulsive développée.....	3 <sup>m²</sup> , 84
Longueur d'aile (partie active).....	2 <sup>m</sup> , 40
Largeur $l$ variable.....	0 <sup>m</sup> , 35 à 0 <sup>m</sup> , 45
Rapport du pas au diamètre.....	0,36
Surface couverte.....	44 <sup>m²</sup>
Rapport de la surface couverte à la surface alaire projetée.....	23
Flèches des surfaces actives $\left\{ \begin{array}{l} \text{à la base.....} \\ \text{au sommet.....} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{15} \\ \frac{1}{25} \end{array} \right.$
Espacement des ailes couplées $\left\{ \begin{array}{l} \text{à la base.....} \\ \text{au sommet.....} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,8l \\ 0,9l \end{array} \right.$
Incidence constante suivant Drzewiecki.....	6°
Pas.....	2 <sup>m</sup> , 63
Fraction de pas totale.....	0 <sup>m</sup> , 184 ou 0,07 du pas
Vitesse angulaire.....	132 tours par minute
Vitesse tangentielle du centre d'action.....	36 <sup>m</sup> par seconde
Puissance $P$ absorbée par le propulseur.....	18 <sup>chx</sup>
Effort axial $F$ .....	180 <sup>kg</sup>
Poussée par mètre carré d'ailes.....	47 <sup>kg</sup>
Efficacité, ou poussée par kilogrammètre.....	0 <sup>kg</sup> , 133
Rapport $\frac{F^3}{P^2}$ du cube de l'effort au carré du travail.....	3,2
Poids moyen (avec une partie de l'arbre, sans roue, ni frein).....	90 <sup>kg</sup>

» On voit que les caractéristiques de ce type d'hélices s'écartent très notablement des données habituelles. Les expériences préalables sur la machine dynamométrique avaient permis de constater : que la forme des ailes et surtout leur profil courbe sont avantageux à divers points de vue; que le recouvrement nul ou incomplet est très défavorable; qu'un espacement un peu inférieur à la largeur des ailes assure leur indépendance, etc. Il demeure enfin démontré que cette construction se prête à l'établissement d'hélices aériennes métalliques légères et indéformables de grand diamètre. »



ÉLECTRICITÉ. — *Cohésion diélectrique de la vapeur saturée de mercure et de ses mélanges*. Note de M. E. BOUTY, présentée par M. Lippmann.

« 1. Pour appliquer ma méthode à la mesure de la cohésion diélectrique de la vapeur saturée de mercure, il fallait d'abord posséder un ballon qui, à la plus haute température employée, ne présentât pas de trace de conductibilité. J'ai fait usage d'un ballon plat en silice, d'environ 250<sup>cm</sup>³ de capacité, fourni par la maison Heraeus de Hanau, aussi semblable que possible aux ballons de verre ou de cristal que j'employais auparavant.

» Des expériences préliminaires, exécutées avec l'air, m'ont permis de constater que, tout au moins jusqu'à 300°, la loi de l'indépendance de la cohésion diélectrique à volume constant par rapport à la température, paraît absolue. Il m'était donc loisible d'opérer, à des températures variables, sur la vapeur saturée de mercure, et de ramener, à l'aide de cette loi, tous les résultats à la température ordinaire. Voici le dispositif de l'expérience :

» Le système du condensateur et du ballon est incliné. Le ballon communique par des tubes à robinet : 1° avec une cuve à mercure mobile ; 2° avec une machine pneumatique à mercure ; 3° au besoin, avec un récipient contenant un gaz. Pour étudier la cohésion diélectrique de la vapeur de mercure pure, on fait d'abord le vide de Crookes dans le ballon, puis, à l'aide de la cuvette mobile, on amène le niveau du mercure dans le col du ballon, à l'intérieur de l'étuve à température constante, enfin on ferme le robinet de communication, de façon à isoler, dans le col du ballon, une masse invariable de mercure. La vapeur remplit le ballon sous une pression que l'on mesure à l'aide d'un petit manomètre extérieur.

» En opérant ainsi on obtient, sans grande difficulté, des résultats parfaitement cohérents. Les pressions sont ramenées, par le calcul, à la température de 17° ; les champs critiques en volts par centimètre se trouvent exprimés par la formule

$$\gamma = -50 + 354\sqrt{p(p+4)} + \frac{0,19}{p^2},$$

tout à fait analogue à celles qui conviennent aux divers gaz que j'ai antérieurement étudiés.

» D'après cette formule, la cohésion de la vapeur de mercure est 354, c'est-à-dire seulement les 0,85 de celle de l'air. Eu égard à la densité considérable de la vapeur de mercure, cette cohésion diélectrique est

remarquablement petite. C'est un premier rapprochement entre le mercure et l'argon.

» 2. Grâce au dispositif indiqué ci-dessus, on peut d'abord introduire dans le ballon un gaz quelconque sous une pression connue, puis y vaporiser du mercure, de manière à obtenir des mélanges où la vapeur de mercure est en proportion continûment croissante avec la température.

» Dans la vapeur de mercure pure, les effluves sont éblouissantes. Vient-on à introduire une petite quantité d'acide carbonique ou d'hydrogène, la lumière devient plus bleue et beaucoup moins vive. La cohésion diélectrique des mélanges formés est sensiblement supérieure à celle que l'on calculerait par la règle des moyennes, mais les écarts, de même signe que pour les mélanges d'argon, sont incomparablement moins importants dans le cas du mercure.

» 3. Il m'a semblé curieux d'étudier aussi ce qui se passe quand l'argon et le mercure, tous deux monoatomiques, se trouvent mêlés. Dans ce cas, le mercure se comporte comme les gaz polyatomiques que j'avais précédemment mêlés à l'argon. La cohésion diélectrique est énormément supérieure à celle que l'on calculerait par la règle des moyennes. »

PHYSIQUE. — *Transport dans le courant des particules ultra-microscopiques.*

Note de MM. **A. CORTON** et **H. MOUTON**, présentée par M. J. Violle.

« 1. Nous avons décrit dans une Note précédente <sup>(1)</sup> le phénomène qu'on observe lorsqu'on soumet, sous le microscope, l'argent colloïdal de Bredig à l'action d'un courant électrique. Ces phénomènes présentent une grande généralité. Nous les avons observés, non seulement avec les autres colloïdes négatifs que nous avons étudiés, mais avec des suspensions très fines (émulsion de mastic) ou même formées de grains microscopiques beaucoup plus gros.

» Nous avons fait, en même temps, des mesures de vitesse dont nous ne préciserons pas ici les résultats, parce que la vitesse dépend, en particulier, des dimensions de la cuve électrolytique et des électrodes elles-mêmes. Mais si l'on calcule la *mobilité* (vitesse pour une chute de potentiel de 1 volt par centimètre) se rapportant à la couche médiane du liquide, les résultats se simplifient. Les mobilités trouvées sont sensiblement constantes

---

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 20 juin 1904.

pour un même colloïde, et voisines de celles qu'on a déduites d'observations faites sans microscope. Il est curieux de noter que, *avec tous les liquides étudiés*, qui étaient peu conducteurs <sup>(1)</sup>, *les mobilités sont du même ordre de grandeur*: toutes celles que nous avons calculées étaient comprises entre 2<sup>h</sup> et 4<sup>h</sup> par seconde <sup>(2)</sup>.

« Cette remarque que nous croyons nouvelle aurait déjà pu être faite: les mobilités trouvées pour les colloïdes sont en effet très voisines de celles que l'on peut calculer d'après les résultats expérimentaux de Quincke pour des grains considérablement plus gros (grains de lycopode). On est d'ailleurs conduit à faire cette remarque, sans effectuer de mesures, lorsqu'on examine un liquide dans lequel se trouvent simultanément des particules de grosseurs très différentes. Si l'on observe dans la couche centrale, toutes ces particules semblent se mouvoir avec des vitesses très voisines, et l'impression est celle d'un glissement général du champ.

» II. On peut obtenir, comme l'on sait, des liquides colloïdaux positifs, dans lesquels le déplacement sous l'influence du courant se fait vers la cathode, tandis que le sens le plus fréquent est un déplacement vers l'anode. Nous nous sommes servis, par exemple, de l'hydroxyde de fer colloïdal, et aussi des liquides qu'on obtient en « renversant » des colloïdes négatifs, par exemple en ajoutant à l'albumine diluée et chauffée une certaine quantité d'acide (Hardy), ou à une émulsion de mastic une proportion convenable d'une couleur basique d'aniline (rouge neutre) (Neisser et Friedemann).

» Dans ces trois cas, nous avons observé que les granules allaient dans la couche médiane du liquide vers la cathode, et l'on voit ainsi qu'en observant dans cette région une préparation épaisse on est renseigné exactement sur le signe du colloïde. Mais, dans ces trois cas aussi, il existe près des parois des couches inverses, parfois très minces (albumine), où les grains vont vers l'anode, de sorte que *l'inversion du mouvement se produit à la fois pour la couche centrale et pour les couches voisines de la paroi*.

» III. Quelle est maintenant l'explication des faits observés? L'expérience citée plus haut, où l'on voit des particules diverses animées de

---

(1) Avec les liquides plus conducteurs, les observations sont souvent rendues impossibles par la présence des produits de l'électrolyse et par celle des bulles de gaz. Même avec des liquides peu conducteurs, nous avons fait les observations le plus loin possible des électrodes, et nous les avons prolongées le moins possible.

(2) Il est intéressant de noter, comme vient de le faire M. Jacques Duclaux (*Thèse de Doctorat*, Paris, 22 juin), que ces mobilités se rapprochent de celles qu'on attribue à la majorité des *ions*.



mouvements pareils, pourrait faire supposer que le liquide lui-même est en mouvement, et entraîne les particules comme des masses inertes : cette hypothèse est contredite par les faits.

» Une préparation est disposée de manière à ce qu'on puisse voir le sens global du déplacement du liquide, qui se fait vers l'anode. On examine alors, dans l'étendue d'une même section de liquide normale aux lignes de courant, les vitesses des particules : on trouve que les couches voisines des parois, où les grains vont vers la cathode, sont plus minces que les parties centrales et que les mouvements y sont plus lents. Les particules se meuvent donc par rapport au liquide qui les entoure.

» Nous vérifions ainsi que, conformément aux idées que Quincke émettait déjà à propos de ses expériences, on a affaire à deux phénomènes superposés : 1° le mouvement de déplacement des particules dans le liquide; 2° le mouvement du liquide lui-même au voisinage des parois solides (osmose électrique). Le premier prédomine dans les couches centrales d'une préparation épaisse, le second prend de plus en plus d'importance quand on se rapproche des parois; la superposition des deux mouvements explique tous les phénomènes.

» Le fait signalé plus haut de l'interversion simultanée du mouvement des particules et du liquide est d'accord avec la remarque faite par M. Perrin : on sait que, d'après lui, la nature du liquide joue un rôle prépondérant dans les phénomènes de transport.

» Les mesures faites en courant continu fournissent des renseignements sur les charges hypothétiques que l'on invoque pour expliquer ces phénomènes. La comparaison des résultats obtenus en courant continu et en courant alternatif permettra de les préciser davantage : on voit facilement qu'on peut en déduire une valeur théorique du rapport de la charge à la masse. »

PHOTOGRAPHIE. — *Sur un nouveau procédé de photographie trichrome.*

Note de M. R.-W. Wood, présentée par M. Lippmann.

« L'analyse des couleurs de l'objet à reproduire se fait comme d'ordinaire en photographiant cet objet trois fois, à travers des verres de couleur. Les trois négatifs obtenus *a*, *b*, *c* servent à produire trois clichés positifs *a'*, *b'*, *c'*. Il reste à superposer ces positifs et à les colorer, afin de refaire la synthèse des couleurs. C'est ici que ma méthode diffère de celle en usage.

» Pour superposer les trois positifs, je les copie à la chambre noire en projetant leurs images successivement sur une même plaque sensible D, en ayant soin que le repérage soit exact. La plaque sensible D est une lame de verre portant une mince couche de gélatine bichromatée. D'autre part, il faut avoir fabriqué d'avance trois réseaux de diffraction sur verre  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  convenablement calculés. On applique ces trois réseaux successivement contre la lame D pendant que l'on copie les trois positifs; ils s'impriment donc successivement sur la surface de D partout où les positifs  $a'$ ,  $b'$ ,  $c'$  présentent des parties transparentes.

» L'épreuve triple D étant développée à l'eau chaude puis séchée, il faut l'observer en lumière parallèle; car elle est invisible à la lumière diffuse. On la regarde par transparence, dans une chambre obscure, en l'éclairant par un bec de gaz éloigné; en même temps on applique à sa surface une lentille convergente; il faut avoir soin de mettre l'œil au foyer de cette lentille marqué par un œillette. On déplace peu à peu tout l'appareil jusqu'à ce que l'on observe les couleurs. Les trois réseaux  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  ont été tracés de telle manière que le rouge, le vert et le bleu soient déviés dans la même direction par les trois réseaux.

» L'avantage de ce procédé est qu'une fois le positif D obtenu on peut en obtenir aisément des reproductions en le copiant sur une couche de gélatine bichromatée. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les deux variétés jaune et rouge d'iodure thalleux et la détermination du point normal de leurs transformations réciproques.*

Note de M. D. GERNEZ, présentée par M. Troost.

« On sait que l'iodure thalleux préparé par l'addition d'un iodure soluble à une solution aqueuse d'un sel thalleux est, à la température ordinaire, une poudre jaune qui lavée et séchée se transforme par l'action de la chaleur en une poudre rouge de même composition et susceptible de reprendre, par refroidissement, la forme jaune initiale.

» Ces deux variétés peuvent conserver l'une et l'autre leur individualité propre, aux mêmes températures, dans une étendue considérable de l'échelle thermométrique, depuis la température d'ébullition sous la pression atmosphérique de l'air liquéfié (vers  $-192^{\circ}$ ), jusque vers  $+200^{\circ}$ . En effet : l'iodure thalleux stable à la température ordinaire est de couleur jaune serin; chauffé graduellement jusqu'à la température de transforma-

tions il passe par des nuances virant graduellement jusqu'à l'orangé et, si on le refroidit au contraire jusqu'à la température d'ébullition de l'air liquide, sa couleur jaune devient de plus en plus pâle. D'autre part, la couleur de l'iodure rouge rubis, à la température de la transformation, devient de plus en plus foncée lorsqu'on le chauffe jusqu'au point de fusion et, lorsqu'on en abaisse au contraire la température, elle pâlit de plus en plus, tout en restant rouge, même lorsque l'iodure est plongé dans l'air liquide.

» On peut observer ces variations de nuances dans un tube mince, fermé à une de ses extrémités dont la surface intérieure est couverte de grains de poussière d'iodure jaune. On chauffe une partie de cette poussière pour la transformer en iodure rouge, puis on immerge le tube successivement dans l'eau glacée, le chlorure de méthyle, l'acétone carbonique et enfin l'air liquide. Pendant ces étapes de refroidissement, chacune des régions jaune et rouge du tube passe par des nuances de plus en plus pâles mais tout à fait différentes; puis, lorsque, par des immersions dans les mêmes bains mais en sens inverse, on ramène le tube à la température ordinaire, on observe que chacune des deux variétés revient, par des nuances qui sont identiques aux mêmes températures, aux couleurs jaune et rouge primitives.

» La variété jaune peut donc persister avec sa couleur jaune à l'état de faux équilibre, que j'ai jadis désigné sous le nom de *surchauffe cristalline* ou au delà du point normal de transformation. La variété rouge, cristallisée dans le système régulier, peut conserver sa forme et sa couleur lorsqu'on la refroidit depuis les températures supérieures à celle de la transformation jusqu'à celle de l'ébullition de l'air liquéfié; elle est alors à l'état de faux équilibre, nommé par Mallard *surfusion cristalline*.

» Les retards à la transformation dans un sens et dans l'autre peuvent persister très longtemps, si les grains d'iodure qui recouvrent la face interne du tube sont isolés, ou si on les a déposés sur la paroi par sublimation lente de la matière fondue, surtout s'ils sont soustraits au contact de parcelles de la forme stable à la température de l'expérience : je conserve depuis 6 mois des cubes rouges non transformés à des températures qui ont varié de 12° à 25°, c'est-à-dire inférieures de plus de 150° à la température normale de transformation. Cette température a été fixée par Hebbeling <sup>(1)</sup> à 190°. On observe, en effet, que, si l'on chauffe la poudre jaune d'iodure thalleux, on peut en élever la température jusqu'à 190° et même au delà sans observer la transformation en iodure rouge; elle subit la *surchauffe cristalline*, mais la transformation est possible à une température notamment in-

---

(<sup>1</sup>) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIV, 1865, p. 18.



férieure et, pour en déterminer le point normal de transformation, voici comment on peut opérer :

» Dans un tube étroit et mince, on fond l'iodure en une couche adhérente à la paroi contre laquelle elle se solidifie et redevient jaune après refroidissement. On chauffe le tube dans un bain dont on élève graduellement la température, avec une extrême lenteur quand elle est voisine du point à déterminer; on touche alors un des points de la couche jaune avec une parcelle d'iodure rouge. Tant que la température est inférieure au point normal de transformation, la masse jaune ne change pas et même peut transformer en jaune la parcelle rouge; si la température du bain est, au contraire, supérieure au point cherché, la parcelle rouge envahit la région jaune. Si cet effet se produit, on laisse très lentement le bain se refroidir et c'est la région jaune qui envahit à son tour les cristaux rouges.

» On arrive ainsi à une détermination sûre qui n'a qu'un inconvénient, celui d'exercer la patience de l'observateur. La vitesse d'accroissement des cristaux de l'une et l'autre espèce est en effet de moins en moins grande à mesure que la température est plus voisine du point normal de transformation, auquel cas elle est nulle. L'expérience indique que cette température est voisine de  $168^{\circ}$ , c'est-à-dire  $22^{\circ}$  inférieure au nombre indiqué par Hebbeling et reproduit par tous les Traités, probablement sans avoir été contrôlé. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le nitrate et le nitrite thalleux.*

Note de M. U. THOMAS, présentée par M. H. Moissan.

« La place du thallium dans une classification naturelle ne paraît pas encore bien établie. Dans les sels thalleux, le métal, dans un grand nombre de réactions tout au moins, se comporte à la façon des métaux alcalins. Dans les sels thalliques, il se rapproche au contraire des métaux trivalents comme l'or et le bismuth. Quant aux caractères, qui ont permis à certains auteurs de placer le thallium à côté du plomb, ils nous paraissent d'ordre secondaire et ne méritent pas, à notre avis, d'attirer l'attention.

» Un des caractères assez nets des métaux du groupe des alcalins est la décomposition sous l'action de la chaleur des nitrates en nitrites et oxygène. Il nous a semblé intéressant d'étudier la façon dont se comporte, dans les mêmes conditions, le nitrate thalleux.

» Les quelques données qu'on a à ce sujet sont contradictoires et fort incomplètes. Chauffé, le nitrate fond à  $205^{\circ}$  avec séparation de sesqui-

oxyde, suivant certains auteurs, sans décomposition suivant d'autres. Chauffé plus fortement, il se décomposerait, suivant Carstanjen <sup>(1)</sup>, avec formation de sesquioxyde, de nitrite et d'un composé volatil du thallium.

» Le nitrate de thallium a été chauffé dans un petit tube de platine placé au milieu d'un bain de limaille de fer. La fusion s'effectue à 205°, sans trace de décomposition. Celle-ci ne se produit qu'aux environs de 300°, avec dégagement de vapeurs nitreuses et formation de sesquioxyde. Même à cette température, la décomposition est très lente. Elle se produit très rapidement à une température voisine de la température de fusion de l'antimoine.

» Les produits provenant de la décomposition ont été entraînés à travers de l'acide sulfurique concentré et froid au moyen d'un courant de gaz carbonique, et les gaz non absorbés ont été recueillis sur la cuve à mercure.

» *Résidu de la décomposition.* — Ce résidu consiste en petits cristaux très nets de sesquioxyde, plus ou moins mélangé avec du nitrate non décomposé et des traces extrêmement faibles de nitrite.

» Vu au microscope, l'oxyde thallique  $Tl^2O^3$  se présente en petits prismes rhomboïdaux ou en petits hexagones. Certains rhomboèdres présentent des modifications rappelant tout à fait l'oligiste naturel. Les cristaux sont rhomboédriques. Divers essais effectués dans le but d'obtenir des cristaux mixtes d'oxyde de fer et de thallium ont conduit à des résultats négatifs.

» La densité de l'oxyde cristallisé est très voisine de 10. Des déterminations faites avec différentes préparations m'ont donné les chiffres

D ..... 9,95            9,97            9,99

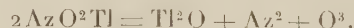
» Cette densité est différente de celle donnée par Lepierre et Lachaud 5,56 <sup>(2)</sup>. Le chiffre donné par ces chimistes me paraît tout à fait inexplicable.

» *Produits solubles dans l'acide sulfurique.* — L'analyse de la solution sulfurique montre nettement que le gaz absorbé est constitué entièrement par de l'anhydride azoteux, si bien que la réaction de décomposition peut être exprimée par l'équation



» *Gaz non absorbables par l'acide sulfurique.* — La quantité de gaz non absorbable est faible. Les gaz consistent en un mélange d'oxygène et d'azote, riche en oxygène. Pour 5g de nitrate, on recueille de 20<sup>cm³</sup> à 25<sup>cm³</sup> de gaz.

» L'oxygène dégagé provient vraisemblablement en partie d'une réaction secondaire, la décomposition du nitrate en nitrite et oxygène. Une autre partie provient sans doute, comme l'azote, de la décomposition ultérieure du nitrite formé transitoirement :



<sup>(1)</sup> CARSTANJEN, *J. prakt. Chem.*, t. CII, 1867, p. 133.

<sup>(2)</sup> LEPIERRE et LACHAUD, *Comptes rendus*, t. CXIII, 1891, p. 196.

» On peut, en effet, vérifier que le résidu de la décomposition communique à l'eau une réaction alcaline.

» Toutefois, en effectuant la décomposition directe du nitrite, on peut constater qu'une faible partie seulement se décompose suivant l'équation précédente. La majeure partie se dédouble suivant l'équation :



» En opérant la décomposition dans un courant d'acide carbonique, le résidu est formé de petites lamelles chatoyantes de carbonate de thallium.

» Chaque fois que l'on chauffe de l'azotate thalleux à température convenable, on peut facilement observer la formation d'un composé volatil du thallium. Celui-ci se produit déjà vers 300°.

» Avec un dispositif approprié, on peut recueillir des quantités notables de produit. En condensant les vapeurs sur une paroi froide, on obtient une substance neigeuse bien cristallisée qui peut être mélangée, si l'on a élevé par trop la température, de petits cristaux noirs de sesquioxyde.

» La substance volatile, à l'état de pureté, fond à 205° et fournit à l'analyse des chiffres qui ne laissent aucun doute sur sa nature : c'est de l'azotate thalleux  $\text{AzO}^2\text{Tl}$ , qui s'est volatilisé inaltéré.

» En résumé, la décomposition du nitrate thalleux vers 450° fournit de l'anhydride azoteux et du sesquioxyde bien cristallisé, sans formation appréciable de nitrite. Le nitrite se décompose lui-même d'une façon analogue, en donnant principalement de l'anhydride azoteux et du protoxyde de thallium. Il semble par suite que la stabilité de ce nitrite soit notablement inférieure à la stabilité du nitrite de potasse.

» Enfin, et c'est là un point intéressant à noter, le *nitrate thalleux* peut être en partie volatilisé sans subir de décomposition. »

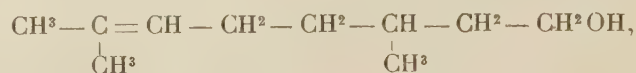
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse totale du rhodinol, alcool caractéristique de l'essence de roses*. Note de MM. L. BOUVEAULT et GOURMAND, présentée par M. A. Haller.

« L'un de nous a montré en 1896, en collaboration avec M. Barbier (*Comptes rendus*, t. CXXII, p. 529), que la majeure partie des deux essences de roses et de *Pelargonium odoratissimum* est formée du mélange de deux alcools, le géraniol et le rhodinol. Le premier, qui possède une odeur assez agréable mais faiblement rosée, se rencontre dans une foule d'autres essences, tandis que le second n'a été rencontré jusqu'ici que dans ces deux essences, possède une forte odeur de roses et mérite d'être considéré

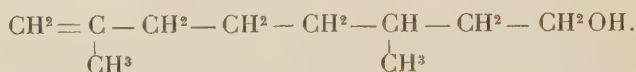


comme l'alcool caractéristique de l'essence de roses, ce qui lui a fait donner le nom de *rhodinol*.

» MM. Tiemann et Schmidt ont prétendu (*Deut. chem. Gesell.*, t. XXIX, p. 922 et t. XXX, p. 33) que le rhodinol constituait simplement l'inverse optique du citronnellol, alcool préparé par Dodge. Ces affirmations ont été réfutées par M. Bouveault [*Bull. Soc. chim.* (3), t. XXI, p. 419 et 423], qui a fait voir que l'isomérisie entre ces deux alcools était d'ordre chimique et tient à la position respective des deux doubles liaisons



Rhodinol.

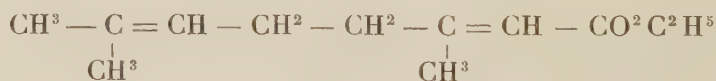


Citronnellol.

» Cette réfutation a reçu une confirmation éclatante d'expériences postérieures de MM. Harries et Schauwecker (*Deut. chem. Gesell.*, t. XXXIV, p. 2981).

» Nous apportons une preuve de plus de la constitution du rhodinol : c'est sa synthèse totale.

» L'un de nous a donné récemment, en collaboration avec M. Blanc (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 1676), une méthode permettant de transformer les éthers-sels en les alcools primaires correspondants. Ils ont constaté que l'application de cette méthode aux éthers des acides  $\alpha\beta$  non saturés provoque non seulement la transformation du groupement éther en le groupement caractéristique des alcools primaires, mais aussi la disparition de la double liaison par fixation de deux atomes d'hydrogène (*Comptes rendus*, t. CXXXVII, p. 328). Cette méthode appliquée au géraniate d'éthyle



dont la synthèse totale a été réalisée par MM. Barbier et Bouveault (*Comptes rendus*, t. CXXII, p. 393 et p. 1422) devait nous conduire au rhodinol.

» En traitant le géraniate d'éthyle par le sodium et l'alcool absolu nous avons obtenu un mélange de deux alcools : l'un était le rhodinol et l'autre, de formule  $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$ , n'a pu en être séparé.

» Nous nous sommes alors adressés à l'acide rhodinique qui a été préparé par M. Tiemann (*Deut. chem. Ges.*, t. XXXII, p. 2901) en réduisant l'acide gérannique au moyen du sodium et de l'alcool amylique. Nous avons suivi ses indications, mais au

lieu d'employer de l'acide gérannique de l'oxydation de citral, nous nous sommes servis d'acide gérannique synthétique. Ce dernier a été soumis à l'hydrogénation à deux reprises, pour avoir une transformation aussi complète que possible. L'acide ainsi obtenu est alors soumis à la distillation à la pression ordinaire, qui décompose l'acide gérannique restant en anhydride carbonique et géraniolène, tandis que l'acide rhodinique demeure inaltéré. Ce dernier, débarrassé des corps neutres par transformation en sel de soude, est ensuite distillé dans le vide. Il passe à  $146^{\circ}$  sous  $10^{\text{mm}}$ .

» Nous l'avons transformé en rhodinate d'éthyle en le traitant par le bromure d'éthyle en présence de  $1^{\text{mol}}$  d'éthylate de sodium. On chauffe le mélange à l'autoclave à  $110^{\circ}$  pendant 6 heures.

» Le rhodinate d'éthyle ainsi obtenu forme un liquide incolore d'odeur fruitée, bouillant à  $115^{\circ}$  sous  $10^{\text{mm}}$ .

» Nous l'avons traité, à son tour, par le sodium et l'alcool absolu, et nous avons obtenu sans difficulté un alcool de composition  $\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{O}$  qui constitue le rhodinol racémique. Il bout à  $110^{\circ}$  sous  $10^{\text{mm}}$ ,  $d_4^{20} = 0,877$ .

» Cet alcool possède une forte odeur de roses et, sauf le pouvoir rotatoire dont il est dénué, possède toutes les propriétés du rhodinol, extrait de l'essence de roses ou de l'essence de pélargonium.

» Afin de le caractériser au moyen d'un dérivé cristallisé, nous avons, suivant une méthode récemment décrite par l'un de nous (*Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 984), préparé son pyruvate, éther huileux incolore et d'odeur spéciale, bouillant à  $143^{\circ}$  sous  $10^{\text{mm}}$ , se combinant à la semicarbazide en donnant une *semicarbazone* cristallisée peu soluble dans l'éther, assez soluble dans l'alcool méthylique, d'où elle se dépose en fins cristaux fondant à  $112^{\circ}$ .

» Le même dérivé, préparé au moyen du rhodinol naturel, a présenté des solubilités de même ordre et un point de fusion identique. Le mélange du corps racémique synthétique et du corps actif conserve le même point de fusion. »

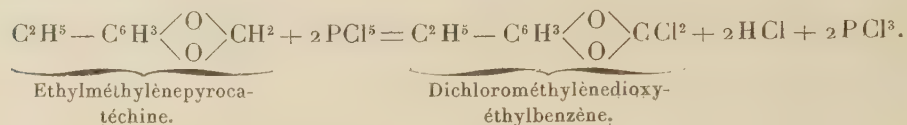
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur deux homologues de la pyrocatechine*. Note de M. R. DELANGE, présentée par M. Haller.

« J'ai préparé deux homologues de la pyrocatechine : l'éthylpyrocatechine et l'isopropylpyrocatechine, par des méthodes analogues à celles qui m'ont déjà permis d'obtenir la propylpyrocatechine (*Comptes rendus*, t. CXXX, p. 659).

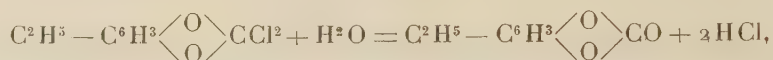
» I. *Ethylpyrocatechine*. — J'ai obtenu ce diphenol en partant de l'éthylméthylène-pyrocatechine, composé qui a été déjà préparé par M. Klages (*Berichte der*

*deutsch. chem. Gesell.*, t. XXXVI, p. 3595) en réduisant la vinylméthylène-pyrocatechine  $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{C}^6\text{H}^3 \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{CH}^2$ .

» Le perchlorure de phosphore réagit sur ce dernier corps à la température de 140°-150°, en donnant un dérivé dichloré instable, le dichlorométhylènedioxyéthylbenzène



» Celui-ci bout de 133° à 135° sous 20<sup>mm</sup>. Quand on le traite par l'eau glacée additionnée de carbonate de chaux, il y a départ d'acide chlorhydrique et formation de carbonate d'éthylpyrocatechine



» Ce carbonate de diphenol est un liquide incolore, très mobile, qui bout de 135° à 137° sous 12<sup>mm</sup>.

» Le dichlorométhylènedioxyéthylbenzène donne naissance au diphenol lui-même et non au carbonate, quand on le soumet directement à l'action de l'eau à l'ébullition :



» L'éthylpyrocatechine ainsi formée bout de 157° à 160° sous 19<sup>mm</sup>, et cristallise par refroidissement en masses blanches compactes.

» L'éthylpyrocatechine est très soluble dans l'eau, elle l'est aussi dans tous les dissolvants organiques; seule la ligroïne légère (30°-60°) m'a permis d'obtenir quelques fines aiguilles fondant à 39°.

» II. *Isopropylpyrocatechine*. — La préparation de l'isopropylpyrocatechine s'effectue par deux méthodes distinctes :

» La première consiste à démétyler l'isopropylvétratol récemment décrit par MM. Béhal et Tiffeneau (*Bul. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 1108).

» Dans la seconde, on traite le dihydropseudosafrol des mêmes auteurs par le perchlorure de phosphore, et le dichlorométhylène dioxyisopropylbenzène ainsi formé est décomposé par l'eau.

» *a.* Lorsqu'on chauffe l'isopropylvétratol dans un ballon à distillation, avec une solution d'acide iodhydrique contenant un peu plus de 2<sup>mol</sup> de gaz dissous, il passe à la distillation la quantité sensiblement théorique d'iodure de méthyle, et il reste dans

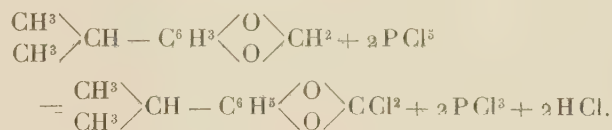


le ballon de l'isopropylpyrocatéchine, facile à purifier :



» L'isopropylpyrocatéchine bout de 167° à 169° sous 26<sup>mm</sup> et de 270° à 272° à la pression ordinaire; elle se solidifie par refroidissement et fournit par cristallisation dans la ligroïne légère (30°-60°) des lamelles qui fondent à 78°. Elle donne lieu, comme le diphenol précédent, aux réactions caractéristiques des diphenols ortho.

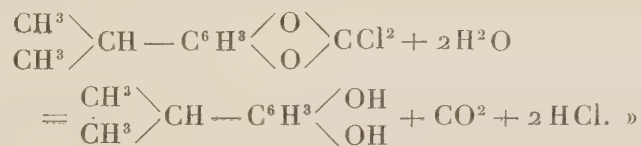
b. Quand on traite à chaud 1<sup>mol</sup> d'isopropylméthylène-pyrocatéchine par 2<sup>mol</sup> de perchlorure de phosphore, on obtient le dichlorométhylènedioxyisopropylbenzène, conformément à l'équation suivante :



» Ce composé bout de 131° à 134° sous 12<sup>mm</sup>; c'est un liquide incolore, qui dégage à l'air des fumées d'acide chlorhydrique.

» Traité avec précaution par l'eau glacée mélangée de carbonate de chaux en excès, il se convertit en carbonate d'isopropylpyrocatéchine  $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \diagup \\ \text{CH}^3 \end{array} \text{CH} - \text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{CO}$ ; ce nouveau composé bout à 135°-137° sous 13<sup>mm</sup>, et cristallise par refroidissement en un feutrage d'aiguilles très solubles dans les dissolvants organiques, et qui fondent à 41°.

» L'eau, à l'ébullition, décompose le dichlorométhylènedioxyisopropylbenzène avec formation du diphenol correspondant, lequel est identique en tous points à celui qui provient de la déméthylation de l'isopropylvératrol



CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle classe d'éthers-oxydes.*

Note de MARCEL DESCUDÉ, présentée par M. A. Haller.

« Dans un récent Mémoire (1), M. G.-H. Coops, étudiant l'action de l'acide chlorhydrique sur la solution aqueuse de méthanal, et traitant par

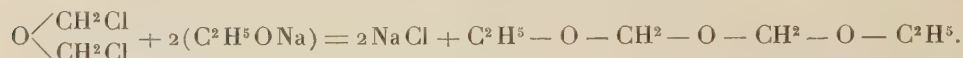
(1) *Recueil des Trav. chim. des Pays-Bas*, t. XX, 1901, p. 284.

l'alcool le produit de cette action, conclut notamment à la formation du composé suivant :



» En réalité, du moins si l'alcool est employé en excès, on constate exclusivement la formation d'un mélange de chlorure d'éthyle et de diéthylformal ; en aucun cas on n'obtient le composé (1) que l'auteur appelle *éther dioxy-éthylque-diméthylque*, bouillant à 102°-106°, et de poids spécifique 0,864. Le corps qui répond à cette formule bout à 140°, et la façon dont je l'ai préparé ne laisse aucun doute sur sa constitution.

» *Action de l'éthylate de sodium sur l'oxyde de méthyle bichloré symétrique.* — J'ai mis à profit la préparation facile, que je signalais récemment <sup>(1)</sup>, de l'oxyde de méthyle bichloré, sur lequel l'éthylate de sodium réagit très énergiquement. Le mélange ne doit être effectué que peu à peu et en refroidissant. On a :



» Après avoir séparé le chlorure de sodium par la trompe, on rectifie le liquide filtré. Ce dernier renferme, outre un grand excès d'alcool, du diéthylformal (ébullition : 85°) et un liquide bouillant à 140°. Après deux rectifications on obtient celui-ci à un grand état de pureté. (Rendement : 25 pour 100 de la théorie).

» *L'analyse, la densité de vapeur*, ainsi que la *cryoscopie* dans la benzine et dans l'eau, s'accordent parfaitement avec la formule  $C^6H^{14}O^3$ .

» *Propriétés.* — C'est un liquide incolore, mobile, d'une odeur éthérée très agréable, soluble dans les divers dissolvants organiques. Il se dissout dans environ dix fois son poids d'eau, mais il s'en sépare par addition d'un alcali caustique ou carbonaté. Il est plus léger que l'eau ; sa densité à 25°, par rapport à l'eau à 4° et ramenée au vide, est  $D_{\frac{25}{4}} = 0,90781$ .

» Ses propriétés chimiques, comme d'ailleurs ses propriétés physiques, le rapprochent des acétals, et plus spécialement des formals. Comme eux, il donne naissance à du méthanal et de l'alcool, lorsqu'on le traite par les acides minéraux étendus, et il n'est pas attaqué, même à chaud, par les solutions aqueuses de soude ou de potasse.

» D'après cela, et surtout étant donné son mode de formation, il ne semble pas douteux que ce produit soit bien le composé (1) auquel je donnerai le nom d'*éther dioxy-éthylque-diméthylénique*. Sa constitution est encore confirmée par la détermination

---

(1) *Comptes rendus*, 2 mai 1904.

de la réfraction moléculaire pour la raie D du sodium et la raie  $\alpha$  de l'hydrogène.

	$\alpha$ .	D.
$n$ .....	1,38551	1,38732
M trouvé.....	34,632	34,777
M calculé.....	34,597	34,769
Différences....	0,035	0,008

» L'action des autres alcoolates, sur l'oxyde méthylique bichloré, est tout aussi énergique, mais, depuis l'alcool en C<sup>3</sup>, il se produit, à la distillation, une décomposition très avancée et l'on obtient presque exclusivement le formal correspondant.

» *Dérivé méthylique.* — Avec l'alcool méthylique, au contraire, il n'y a pas formation de méthylal. Il se produit uniquement l'*éther dioxyméthyl-lique-diméthylénique* qui bout à 106°-108°, et a pour densité :  $D_{\frac{20}{20}} = 0,959$ .

Ce corps, à l'état de vapeur, forme avec l'oxygène un mélange qui détone très énergiquement à la température du rouge. Le même phénomène a lieu avec le dérivé éthylique, mais avec une intensité moindre. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le méthylarsenic.* Note de M. V. AUGER, présentée par M. H. Moissan.

« On connaît, dans la série aromatique, un produit arsénié dont la formule est analogue à celle de l'azobenzène, et qu'on a nommé l'*arsénobenzène* (1). On ne connaissait pas jusqu'ici d'analogues dans la série grasse. J. Bougault (2), en faisant réagir une solution chlorhydrique d'acide hypophosphoreux sur l'acide méthylarsinique et l'acide cacodylique, obtint des précipités brun noir qu'il crut être de l'arsenic. L'étude de ces produits a montré qu'ils ne contenaient que fort peu de ce métalloïde : l'acide cacodylique, dans ces conditions, fournit du cacodyle qui, à l'air, s'oxyde en donnant de l'érythrasine de Bunzen, probablement mélangée d'arsenic. L'acide méthylarsinique fournit un précipité brun noir qui, nous le verrons plus loin, est presque entièrement formé de méthylarsenic polymérisé.

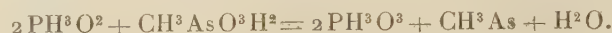
» *Méthylarsenic* (CH<sup>3</sup>.As)<sup>4</sup>. — Si l'on chauffe au bain-marie une solution composée de 275<sup>g</sup> de méthylarsinate de sodium, 300<sup>g</sup> d'hypophosphite de sodium et 300<sup>g</sup>

(1) MICHAELIS et SCHULTE, *Ber. deutsch. chem. Gesell.*, t. XIV, p. 912 et t. XV, p. 1952.

(2) J. BOUGAULT, *Journ. Pharm. Chim.*, 6<sup>e</sup> série, t. XVII, p. 1903.



d'acide sulfurique additionné d'eau, de façon à former au total 1<sup>l</sup> environ de solution, on voit se former rapidement un trouble jaunâtre, puis une huile jaune se dépose au fond du vase et la liqueur devient claire. Cette huile, du poids de 87<sup>g</sup> environ (théorie : 90<sup>g</sup>), représente le méthylarsenic impur, formé d'après



Par suite d'une réaction secondaire, provoquée peut-être par l'acidité du liquide, il se forme en même temps, par suite du détachement d'une partie du  $\text{CH}^3$ , une certaine quantité d'arsenic qui reste en solution dans la liqueur. Le produit brut est formé d'environ 90 pour 100 de  $\text{AsCH}^3$  et 10 pour 100 de As soluble. On a déterminé ces chiffres par oxydation du méthylarsenic brut à l'air en solution benzénique. 18,984 de méthylarsenic a formé 08,254 de  $\text{As}^3\text{O}^3$ , correspondant à 9,75 pour 100 de As.

» On ne parvient à l'avoir pur qu'en le distillant dans le vide, et recueillant les premières portions. Il bout à 190° sous 15<sup>mm</sup>. En analysant les différentes fractions, on a trouvé :

	Pour 100.
Première fraction : As métallique dissous .....	0,09
Deuxième fraction : As       »       » .....	6,15
Troisième fraction : As       »       » .....	8,06

» *Propriétés.* — Le méthylarsenic est une huile jaune pâle, très dense, non miscible à l'eau, d'une forte odeur alliée, peu soluble dans l'alcool, assez soluble dans l'acide acétique bouillant, très soluble dans le benzène. Il n'est pas attaqué par les alcalis; l'acide sulfurique concentré le dissout à chaud en fournissant du gaz sulfureux et de l'oxyde de méthylarsine. Il s'oxyde lentement à l'air, rapidement en solution benzénique. Une trace de gaz chlorhydrique le transforme presque instantanément en son polymère; l'acide azotique agit d'abord de même, puis l'oxyde vivement, en acide méthylarsinique. Les halogènes agissent violemment en fournissant les dérivés halogénés correspondants  $\text{CH}^3\text{AsX}^2$ . Les iodures alcoylés l'attaquent plus ou moins rapidement : ainsi  $\text{ICH}^3$  fournit, à froid, la réaction suivante :



On sépare les deux produits formés par le benzène qui ne dissout que l'iode de méthylarsine.

» L'analyse du méthylarsenic a fourni

	Théorie.	Trouvé.
C pour 100.....	13,3	13,17
H pour 100.....	5,33	3,22
As pour 100.....	8,33	8,25

» La cryoscopie, en solution benzénique, en présence du gaz carbonique, pour éviter l'oxydation, a fourni des chiffres variant entre 300 et 340. Calculé pour  $(\text{CH}^3\text{As})^4$  : 360.

» Cette étude cryoscopique devra être reprise, car on a constaté que la présence de l'acide carbonique avait une action considérable sur le point de fusion du benzène. Ce phénomène est à l'étude actuellement.

» *Méthylarsenic polymère.* — Si l'on effectue la réduction de l'acide méthylarsinique en employant l'acide chlorhydrique au lieu d'acide sulfurique, on obtient, comme J. Bougault l'a montré, une poudre brun noir qu'on peut facilement confondre avec l'arsenic. Une seule bulle de gaz chlorhydrique introduite dans le méthylarsenic liquide suffit à le polymériser en quelques instants, avec échauffement notable, sans aucune variation de poids.

» Ce polymère est totalement insoluble dans les solvants usuels; il s'oxyde facilement, sous l'influence de l'acide azotique, en fournissant de l'acide méthylarsinique et une quantité plus ou moins forte d'acide arsénique, suivant son état de pureté. L'iodure de méthyle l'attaque vers 160° et agit comme avec l'isomère liquide. Par distillation sèche, dans un courant d'hydrogène, il fournit quantitativement de l'arsenic et de la triméthylarsine suivant



» 5<sup>g</sup> du produit ont fourni à la distillation : 2<sup>g</sup>,6 As, calculé 2<sup>g</sup>,77, et 2<sup>g</sup>,3  $\text{As}(\text{CH}^3)_3$ , calculé 2<sup>g</sup>,28.

» L'acide éthylarsinique fournit, de même que l'acide méthylarsinique, l'éthylarsenic, huile jaune qui se polymérise bien plus difficilement que le méthylarsenic. Cette étude sera continuée. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques acides phosphorés mixtes dérivés de l'acide hypophosphoreux.* Note de M. C. MARIE, présentée par M. H. Moissan.

« Les recherches que j'ai poursuivies depuis quelques années concernant l'action des acétones et des aldéhydes sur l'acide hypophosphoreux cristallisable m'ont amené à constater que, si les aldéhydes donnent facilement des acides du type  $[\text{RCH}(\text{OH})]_2\text{PO}^2\text{H}$ , il n'en était pas de même des acétones en général et que seule l'acétone ordinaire  $\text{CH}^3\text{COCH}^3$  était susceptible de fournir un acide dicétonique du type  $[\text{RC}(\text{OH})\text{R}']\text{PO}^2\text{H}$ ,

l'acide dioxyisopropylhypophosphoreux (diméthylcarbinolhypophosphoreux)  $[(\text{CH}^3)^2\text{COH}]^2\text{PO}^2\text{H}$ .

» Ces résultats m'ont amené à penser que, s'il était impossible de préparer des acides dicétoniques, il n'en serait peut-être pas de même d'acides mixtes contenant à la fois une molécule de cétone et une d'aldéhyde et surtout d'acides contenant deux molécules différentes d'aldéhydes. C'est, en effet, ce qui a lieu et j'ai pu ainsi obtenir toute une série nouvelle d'acides phosphorés en faisant réagir soit les aldéhydes sur les acides monocétoniques  $\text{RC}(\text{OH})\text{R}'\text{PO}^2\text{H}^2$ , soit inversement les acétones sur les acides monoaldéhydiques  $\text{RCH}(\text{OH})\text{PO}^2\text{H}^2$ , soit encore les aldéhydes sur ces mêmes acides monoaldéhydiques, ce qui donne alors des acides dialdéhydiques mixtes répondant à la formule générale



» J'indiquerai simplement dans cette Note les acides que j'ai ainsi obtenus et leurs principales propriétés.

» I. *Acides mixtes acétones aldéhydiques* : *a.* Acide  $(\text{CH}^3)^2\text{C}(\text{OH})\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}(\text{OH})\text{PO}^2\text{H}$ . — Cet acide s'obtient indifféremment par l'action de  $(\text{CH}^3)^2\text{CO}$  sur l'acide  $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}(\text{OH})\text{PO}^2\text{H}^2$  ou par l'action de  $\text{C}^6\text{H}^5\text{CHO}$  sur l'acide  $(\text{CH}^3)^2\text{C}(\text{OH})\text{PO}^2\text{H}^2$ . Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone, insoluble dans le chloroforme et le benzène. Il fond à  $182^\circ$ .

» *b.* Acide  $(\text{CH}^3)^2\text{C}(\text{OH})\text{C}^6\text{H}^{13}\text{CH}(\text{OH})\text{PO}^2\text{H}$ . — On traite l'acide  $(\text{CH}^3)^2\text{C}(\text{OH})\text{PO}^2\text{H}^2$  par l'aldéhyde œnanthylque. Le produit cristallise en paillettes brillantes, légères, fusibles à  $131^\circ$ , solubles dans l'alcool et l'acétone, presque insolubles dans l'eau froide et dans l'éther.

» *c.* Acide  $\text{CH}^3\text{C}(\text{OH})\text{C}^2\text{H}^5\text{C}^6\text{H}^{13}\text{CH}(\text{OH})\text{PO}^2\text{H}$ . — Ce corps s'obtient comme le précédent et a les mêmes propriétés. Il fond à  $147^\circ$ .

» *d.* Acide  $\text{CH}^3\text{C}(\text{OH})\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^3\text{CH}(\text{OH})\text{PO}^2\text{H}$ . — On traite l'acide



par l'aldéhyde  $\text{CH}^3\text{CHO}$ . Cet acide fond à  $192^\circ$ ; il est très soluble dans les alcools méthylique et éthylique, très peu dans l'acétone et est presque insoluble dans le benzène et le chloroforme.

» *e.* Acide  $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{C}(\text{OH})\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}(\text{OH})\text{PO}^2\text{H}$ . — L'acide  $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{COHPO}^2\text{H}^2$  est traité par l'aldéhyde à  $80^\circ$ . Cet acide est peu soluble dans l'eau même chaude, et dans l'acétone même à l'ébullition; il est soluble dans les alcools méthylique et éthylique, insoluble dans l'éther, le chloroforme et le benzène. Il fond à  $192^\circ$ .

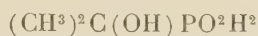
» *f.* Acide  $\text{CH}^3\text{C}(\text{OH})\text{C}^3\text{H}^7\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}(\text{OH})\text{PO}^2\text{H}$ . — On fait réagir l'acide



sur la cétone. L'acide fond à  $170^\circ$ ; il est soluble dans les alcools méthylique ou éthylique, insoluble dans l'éther, le benzène ou le chloroforme.



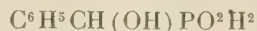
» g. Acide  $(\text{CH}^3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}^3\text{CH}(\text{OH})\text{PO}^2\text{H}$ . — On traite l'acide



par l'aldéhyde. Ce corps fond à  $132^\circ$ ; il a les mêmes solubilités que l'acide précédent.

» II. *Acides mixtes dialdéhydriques* : a. Acide  $\text{CH}^2(\text{OH})\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}(\text{OH})\text{PO}^2\text{H}$ . — On traite l'acide  $\text{CH}^2(\text{OH})\text{PO}^2\text{H}^2$ , dont j'indiquerai plus tard la préparation, par l'aldéhyde benzoïque. L'acide mixte fond à  $154^\circ$ ; il est soluble dans l'eau, les alcools méthylique et éthylique, insoluble dans l'éther, le benzène ou le chloroforme.

» b. Acide  $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}(\text{OH})\text{C}^3\text{H}^9\text{CH}(\text{OH})\text{PO}^2\text{H}$ . — On traite l'acide



par l'aldéhyde isovalérique. L'acide purifié fond à  $203^\circ$ – $205^\circ$ ; il est soluble dans l'eau bouillante, peu soluble à froid, soluble dans les alcools méthylique ou éthylique et dans l'acétone, peu soluble dans l'éther.

» Tous ces acides sont des acides monobasiques forts, semblables par leurs propriétés générales à l'acide  $[(\text{CH}^3)\text{C}^2\text{OH}]^2\text{PO}^2\text{H}$  et aux acides dioxyaldéhydriques comme l'acide dioxybenzylhypophosphoreux



CHIMIE ORGANIQUE. — *Composés additionnels ammoniacaux des rosanilines.*  
Note de M. JULES SCHMIDLIN.

« Les sels normaux triacides des rosanilines absorbent, d'après mes expériences <sup>(1)</sup>, à température ordinaire et pression atmosphérique,  $2^{\text{mol}}$  du gaz chlorhydrique et se transforment en une poudre rouge. Il est intéressant de constater que, d'après les expériences de MM. Prud'homme et Rabaut <sup>(2)</sup>, les sels des rosanilines fixent dans les mêmes conditions  $2^{\text{mol}}$  d'ammoniaque avec formation d'un corps rouge carminé. Je me suis demandé si ce parallélisme se poursuit aussi à basse température et produit des phénomènes de décoloration analogues à ceux que j'ai décrits pour le gaz chlorhydrique où la fixation de  $4^{\text{mol}}$  fournit des corps blancs.

» En effet, le monochlorhydrate de pararosanine, maintenu à  $-15^\circ$ , devient presque blanc par suite d'une absorption qui correspond à  $3^{\text{mol}}$ ,9 d'ammoniaque. De même, le sel de l'hexaméthylpararosanine saturé à  $-23^\circ$  devient blanc et la quan-

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 1508 et 1615.

<sup>(2)</sup> *Bulletin de la Société chimique*, t. IX, 1893, p. 710.

tité d'ammoniaque fixée correspond à  $4^{\text{mol}}$  environ. Les conditions d'expérience seront précisées davantage dans un Mémoire détaillé.

» Ce qui est essentiel, c'est que l'action de l'ammoniaque n'est qu'une simple addition et qu'il n'y a aucun déplacement d'une base. MM. Prud'homme et Rabaut l'ont déjà démontré pour le composé rouge qui renferme  $2^{\text{mol}}$ . J'ai pu le constater aussi pour le corps blanc qui contient  $4^{\text{mol}}$  d'ammoniaque : en effet, dans le vide toute ammoniaque est enlevée et l'on obtient le sel primitif inaltéré.

» L'action de l'ammoniaque sur des dissolutions des sels des rosanilines produit aussi une décoloration, par suite de la formation de ces composés additionnels, pourvu que la dissolution ne renferme pas d'eau. MM. Baeyer et Villiger <sup>(1)</sup>, qui ont constaté les premiers cette décoloration dans des dissolutions de pyridine, ont observé des cristaux blancs, qu'ils regardent comme du chlorure d'ammonium. J'ai constaté que la pyridine ordinaire dépose de petites quantités de sel d'ammoniaque. Mais si l'on emploie de la pyridine absolument sèche, récemment distillée sur la baryte, le liquide se décolore, mais il reste clair sans aucun précipité. Il suffit de chauffer et de chasser l'ammoniaque pour que la solution reprenne sa couleur primitive. Évaporé à sec, le liquide dépose les cristaux du chlorhydrate de pararosaniline inaltérés.

» *Remarque.* — MM. Altschul et Schneider ont indiqué <sup>(2)</sup> que la pyridine ne se solidifie pas encore à  $-100^{\circ}$ , je ferai constater que la pyridine, fraîchement distillée sur la baryte, cristallise dans un mélange de neige carbonique et d'acétone à  $-60^{\circ}$  environ en belles aiguilles. Il suffit d'ajouter une goutte d'eau pour priver la pyridine de cette propriété.

» L'action de l'ammoniaque sur les sels des rosanilines, presque analogue à celle du gaz chlorhydrique, diffère cependant sur un point.

J'ai démontré que la fixation de la première molécule du gaz chlorhydrique ne dégage que la moitié de chaleur de la seconde et j'ai attribué ce fait à un phénomène de dissolution solide. Par suite les absorptions correspondant à la décoloration complète sont toujours supérieures de cette quantité dissoute à la quantité fixée chimiquement. Pour l'ammoniaque le phénomène de dissolution n'intervient presque pas, la première molécule dégage un peu plus de chaleur que la seconde, de façon que l'on peut considérer la quantité d'ammoniaque fixée comme en état de combinaison chimique. En ce cas les sels donnent avec  $4^{\text{mol}}$  d'ammoniaque des composés incolores.

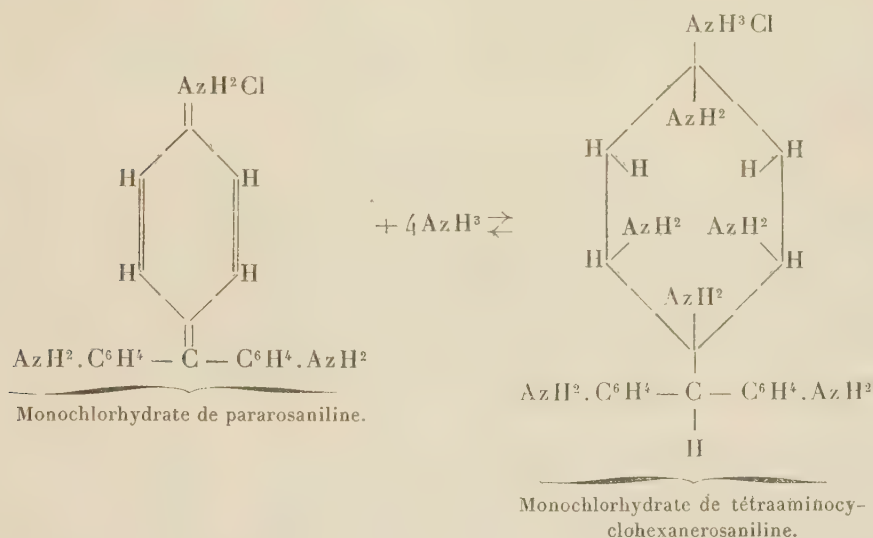
<i>Monochlorhydrate de pararosaniline solide.</i>		<i>Monochlorhydrate d'hexaméthyl-pararosaniline solide.</i>	
	Quantités de chaleur dégagées par l'absorption :		Quantités de chaleur dégagées par l'absorption :
De la première molécule $\text{Az H}^3$ gaz.	+5 <sup>Cal</sup> ,6	De la première molécule $\text{Az H}^3$ gaz.	+8 <sup>Cal</sup> ,4
De la deuxième »	+4 <sup>Cal</sup> ,9	De la deuxième »	+7 <sup>Cal</sup> ,0

<sup>(1)</sup> *Berichte der deutschen chem. Ges.*, t. XXXVI, 1904, p. 2796.

<sup>(2)</sup> *Zeitschrift für physikal. Chemie*, t. XVI, 1895, p. 24.

» Nous avons entre ces composés additionnels chlorhydriques et ammoniacaux un parallélisme parfait et je n'hésite pas à attribuer à ce corps blanc tétraammonié la même constitution qu'à celui obtenu par la fixation de 4<sup>mol</sup> de gaz chlorhydrique.

» Conformément à la tétrachlorcyclohexanerosaniline nous avons ici le monochlorhydrate de la tétraaminocyclohexanerosaniline (<sup>1</sup>) :



» La conclusion générale que l'on peut tirer de ces expériences est que les sels des rosanilines représentent des molécules non saturées. Les fonctions non saturées qu'elles contiennent sont chimiquement indifférentes et peuvent être saturées soit par des bases soit par des acides. On est conduit à admettre en ce cas que l'élément non saturé doit être un élément indifférent qui en l'espèce ne peut être que le carbone. La limite de saturation semble satisfaite avec 4<sup>mol</sup> de gaz chlorhydrique ou 4<sup>mol</sup> d'ammoniaque, soit huit radicaux monovalents. Une Note suivante établira par des faits précis cette limite de saturation. »

(<sup>1</sup>) La formule donnée dans ma dernière Note renferme une erreur : un des groupes amidés contient 1<sup>at</sup> d'hydrogène de trop, cet atome d'hydrogène est à déplacer et à fixer au carbone méthanique. Cette rectification rend l'azote pentavalent et le carbone tétravalent.



CHIMIE VÉGÉTALE. — *Étude de la variation des matières minérales pendant la maturation des graines.* Note de M. G. ANDRÉ.

« J'ai montré récemment (*Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 1510) quelles étaient les variations dans la quantité d'eau des gousses et des graines à différentes époques de la maturation des fruits du lupin blanc et du haricot d'Espagne. Je vais examiner maintenant ce que deviennent les matières fixes.

» I. *Cendres totales des gousses et des graines.* — Le Tableau ci-dessous indique que, chez le lupin et le haricot, le poids des cendres totales de 100 gousses sèches augmente jusqu'à une certaine limite, puis diminue. Cette diminution est plus forte chez les gousses du lupin que chez celles du haricot; elle ne semble donc pas être en rapport avec la perte d'eau que subissent ces gousses, perte beaucoup plus marquée chez celles du haricot que chez celles du lupin, ainsi que je l'ai déjà fait voir.

Lupin.	4 VII 1903.	11 VII.	17 VII.	23 VII.	30 VII.	10 VIII.	22 VIII.
Poids de 100 gousses sèches..	48 <sup>g</sup> ,01	82 <sup>g</sup> ,11	84 <sup>g</sup> ,29	104 <sup>g</sup> ,26	94 <sup>g</sup> ,32	99 <sup>g</sup> ,14	70 <sup>g</sup> ,20
Cendres totales.....	1,992	3,226	3,363	3,888	4,461	5,690	4,738
Poids des graines sèches con-							
tenues dans ces gousses...	6,900	17,510	33,890	61,48	84,28	108,75	112,00
Cendres totales.....	0,331	0,702	1,226	2,207	3,160	4,099	4,065
Haricot.	19 VIII 1903.	27 VIII.	4 IX.	11 IX.	21 IX.	2 X.	16 X.
Poids de 100 gousses sèches..	58 <sup>g</sup> ,938	86 <sup>g</sup> ,139	98 <sup>g</sup> ,928	115 <sup>g</sup> ,04	116 <sup>g</sup> ,39	109 <sup>g</sup> ,60	103 <sup>g</sup> ,49
Cendres totales.....	4,119	5,848	6,954	8,087	10,184	9,633	8,848
Poids des graines sèches con-							
tenues dans ces gousses...	8,898	35,435	78,795	110,98	196,11	298,76	337,36
Cendres totales.....	0,655	2,157	4,436	6,181	9,393	13,294	15,316

» Cependant la diminution de poids des cendres totales des gousses n'est pas proportionnelle à celle du poids de la matière sèche : car la proportion centésimale des cendres, rapportée à la matière sèche, accuse une augmentation à partir de la cinquième prise d'échantillon chez le lupin et le haricot. Les écarts extrêmes sont les suivants : lupin, 4,15 pour 100 de cendres à la première prise et 6,75 à la dernière; haricot, 6,99 pour 100 à la première et 8,55 à la dernière prise. Ainsi que nous le verrons, cette augmentation est due exclusivement à la potasse.

» Chez le maïs, l'accroissement des cendres, calculé pour 100 axes, a lieu jusqu'à

la fin; mais il convient de faire remarquer que, au moment de la dernière expérience (26 octobre), l'épi n'était pas encore arrivé à maturité complète.

» II. La quantité des matières salines des graines, contenues dans 100 gousses, augmente jusqu'à la fin. Cette augmentation cesse de se produire chez le lupin, entre les deux dernières prises d'échantillon, alors que, chez le haricot, elle est encore notable.

» A l'inverse de ce qui se passe chez les gousses, la proportion centésimale des matières salines contenues dans les graines diminue depuis le début jusqu'à la fin de la maturation; la matière organique des graines augmente donc plus vite que la matière minérale.

» III. *Variations des matières minérales en particulier : A. Chaux et magnésie.* — La quantité de ces bases contenue dans 100 gousses sèches de lupin et de haricot augmente progressivement d'abord, puis diminue vers la fin de la maturation. La chaux diminue du quart environ de la valeur qu'elle avait au moment de son maximum; la diminution de la magnésie est beaucoup plus forte. Dans les axes du maïs, il y a augmentation de la chaux et de la magnésie jusqu'à la fin.

» Si l'on compare ces variations à celles qu'éprouvent les graines enfermées dans les gousses ou insérées sur les axes, on observe que la chaux augmente continuellement dans la graine ainsi que la magnésie. La proportion centésimale de la chaux ne varie guère du début à la fin de la maturation chez la graine de lupin; celle de la magnésie éprouve une légère diminution. Chez le haricot, la proportion centésimale de la chaux s'abaisse au contraire de moitié, tandis que celle de la magnésie reste stationnaire dans le même laps de temps.

» Il n'y a donc pas parallélisme absolu entre la façon dont se comportent ces deux bases chez le lupin et le haricot.

» Chez les graines du maïs, la chaux et la magnésie augmentent aussi d'une façon continue et la richesse en magnésie de ces graines est beaucoup plus considérable que leur richesse en chaux.

» B. *Potasse.* — C'est le seul principe fixe qui augmente progressivement du début à la fin de la maturation, aussi bien dans les gousses ou axes (pour 100 unités sèches) que dans les graines. Dans les gousses, sa proportion centésimale augmente d'une façon continue, alors que, dans les graines, elle décroît au contraire.

» C. *Acide phosphorique.* — Les quantités de cet élément contenues dans 100 gousses sèches et dans les graines renfermées dans ces gousses fournissent les nombres suivants, aux époques du Tableau précédent :

		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Lupin	gousses $\text{PO}^4\text{H}^3$ .....	0,523	0,829	0,842	0,802	0,839	0,674	0,519
	graines $\text{PO}^4\text{H}^3$ .....	0,123	0,280	0,559	0,997	1,382	1,881	2,038
Haricot	gousses $\text{PO}^4\text{H}^3$ .....	0,489	0,723	0,850	0,839	0,651	0,416	0,269
	graines $\text{PO}^4\text{H}^3$ .....	0,232	0,694	1,244	1,842	3,000	4,332	4,891

» L'acide phosphorique augmente donc chez les gousses jusqu'à une certaine limite au delà de laquelle il diminue. Mais son émigration, si elle a lieu vers la graine, ne fournit à celle-ci qu'un faible apport. Cette émigration de l'acide phosphorique des gousses ressemble beaucoup à celle que l'on observe chez les feuilles en général, à mesure que celles-ci avancent en âge. Les axes et les graines du maïs se conduisent de même.

» Il me reste à présenter les variations de la matière organique, ainsi que les conclusions que l'on peut tirer des faits que j'ai signalés.

#### CHIMIE VÉGÉTALE. — *Recherches sur l'acidité végétale.*

Note de MM. EUG. CHARABOT et ALEX. HÉBERT, présentée par M. A. Haller.

« L'étude de l'acidité volatile des divers organes d'une plante aux différentes phases de la vie présente l'intérêt de contribuer à faire connaître le milieu dans lequel se métamorphose la matière végétale. En outre, en faisant la part des acides à faibles poids moléculaires (acides volatils) dans l'ensemble des acides organiques du végétal, il est possible de se renseigner sur l'état de dégradation de ces substances dans tel ou tel organe, à condition de déterminer comme le recommandent MM. Berthelot et André (<sup>1</sup>), non pas seulement les acides libres, mais surtout les acides combinés. Telles sont les considérations qui ont provoqué ce travail.

» 1. En opérant sur la menthe poivrée et rapportant toujours les résultats à 100 parties de matière sèche, nous avons constaté que l'acidité due aux acides volatils libres est constamment maxima dans la feuille, l'organe d'assimilation par excellence où s'élaborent les hydrates de carbone.

» L'acidité volatile varie dans le même sens dans les divers organes; elle décroît au moment de la formation des inflorescences, notamment dans la feuille, elle croît à l'époque de l'épanouissement des fleurs, pour diminuer finalement. Ces variations sont de même sens que celles que subit l'assimilation de l'oxygène par les tissus.

» Avec le géranium, le basilic, les organes verts du mandarinier et de l'oranger à fruits amers, les résultats ont été analogues. Chez l'oranger, toutefois, l'acidité volatile

(<sup>1</sup>) BERTHELOT et ANDRÉ, *Comptes rendus*, t. CXXXIII, p. 502.



de la fleur est supérieure à celle de la tige; il en est de même en ce qui concerne les acides volatils saturés par les bases minérales. Il est probable que ce fait doit être attribué à quelque chose d'analogue à ce qui se passe chez les plantes grasses : la fleur d'oranger est elle-même très grasse, ses tissus opposeraient une certaine résistance à la pénétration de l'oxygène, de sorte que la fixation de cet élément, tout en demeurant suffisante pour la formation des acides organiques, ne suffirait pas pour brûler complètement ceux dont la destruction doit avoir lieu en premier, les acides à faibles poids moléculaires qui sont aussi des acides volatils.

» Chez la plante cultivée à l'ombre on constate ce fait singulier que l'acidité volatile de la racine est supérieure à celle de la feuille. D'ailleurs *les nombres qui mesurent les acides volatils libres chez la plante étiolée sont respectivement supérieurs aux nombres correspondants relatifs à la plante témoin.*

» *La suppression des inflorescences augmente l'acidité volatile de la feuille au détriment des autres organes.*

» 2. Nous avons dosé les acides volatils combinés aux bases en opérant séparément sur la matière sèche soluble et sur la matière sèche insoluble provenant des divers organes du basilic, des tiges et des feuilles du mandarinier, des tiges, des feuilles et des fleurs de l'oranger à fruits amers.

» Comparant la feuille à la tige, nous avons constaté que *la première est toujours plus riche en acide volatil total que la seconde.* La fleur d'oranger en renferme des proportions notables. Le rapport entre les acides volatils saturés et le total des acides volatils, rapport qui indique l'état de saturation de ces acides, croît dans chacun des organes pendant leur développement; il est plus élevé dans la tige que dans la feuille, ce qui vient à l'appui des idées de MM. Berthelot et André <sup>(1)</sup>, au sujet de la saturation des acides de la plante par les substances minérales du sol.

» 3. Nous avons déterminé : 1° avec la menthe poivrée, l'alcalinité des cendres solubles et celle des cendres insolubles ; 2° avec d'autres végétaux, l'alcalinité des cendres de la matière sèche soluble et celle des cendres de la matière sèche insoluble.

» Comme MM. Berthelot et André <sup>(2)</sup>, nous avons observé que : 1° dans la tige surtout s'accumulent les sels provenant de la combinaison d'acides organiques avec des bases dont les carbonates sont solubles (sels de potassium notamment); 2° la proportion de ces sels est au contraire minima dans les inflorescences ; 3° dans la feuille, il y a accumulation des sels des bases dont les carbonates sont insolubles (sels de calcium et de magnésium).

» *L'alcalinité des cendres est maxima dans la feuille. A l'abri de la lumière, la proportion des acides organiques combinés s'accroît sensiblement et l'accroissement porte surtout sur les cendres insolubles. Au contraire, la suppression des inflorescences réduit la proportion des acides organiques combinés.* Ce dernier fait mérite d'être rapproché du suivant, observé par MM. Berthelot et André : chez les plantes à inflorescences supprimées, les hydrates de carbone solubles disparaissent partiellement pour se transformer en ligneux.

(1) BERTHELOT, *Chimie végétale et agricole*. Le rapport des acides volatils aux acides saturés.

(2) *Ibid.*

» Enfin, la détermination du rapport des acides volatils saturés aux acides organiques saturés, tant fixes que volatils, tend à montrer que *le mélange des acides organiques est d'autant plus riche en produits à faibles poids moléculaires que l'organe considéré fixe plus énergiquement l'oxygène dans ses tissus.*

» Cette dernière conclusion apporte un argument nouveau en faveur de l'hypothèse faisant envisager les acides organiques comme des produits d'oxydation de certains principes immédiats, probablement les hydrates de carbone. L'ensemble des faits établis dans cette Note est d'ailleurs d'accord avec cette manière de voir. »

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Action de la chaleur et de l'acidité sur l'amylase dissoute.* Note de M. P. PETIT.

« On emploie une infusion de malt sec à 10 pour 100 dans l'eau, à une température de 22° et avec agitation mécanique continue pendant 2 heures; le liquide filtré est recueilli dans un récipient entouré de glace. Ces conditions sont nécessaires pour obtenir des résultats constants et pour éviter que l'acidité augmente dans le liquide filtré au cours des essais.

» On prend des échantillons de 20<sup>cm³</sup> de l'infusion et l'on fait varier l'acidité par des additions de soude ou d'acide  $\text{HCl} \frac{\text{N}}{20}$ ; le liquide est placé 10 minutes au bain-marie bouillant, et après refroidissement on dose de nouveau l'acidité en notant l'aspect du liquide. On constate que la coagulation commence pour une acidité initiale fixe; puis, avec les acidités croissantes, on arrive à ne plus avoir qu'un trouble sans coagulation, enfin pour les acidités encore plus grandes, l'infusion reste limpide. On a opéré avec deux malts d'origine différente, n° 7 (orge du Puy) et n° 13 (orge de l'Aube) et l'on trouve comme acidités en centimètres cubes de soude  $\frac{\text{N}}{10}$  par 100<sup>cm³</sup> d'infusion, les chiffres suivants pour les divers états :

	N° 7.	N° 13.
Commencement de coagulation.....	8,7	7,2
Trouble sans coagulation.....	16,2	13,7
Limpidité.....	25,2	20,7
Acidité initiale de l'infusion nature.....	10,5	9,0

» En prenant pour unité l'acidité répondant au commencement de coagulation, ces nombres deviendront :

n° 7.....	1	1,86	2,89
n° 13.....	1	1,90	2,87

c'est-à-dire très voisins des rapports 1, 2, 3 répondant à des combinaisons avec 1<sup>mol</sup>, 2<sup>mol</sup>, 3<sup>mol</sup> d'acide  $\text{HCl}$ .

» Si l'on emploie l'acide lactique, les doses répondant au trouble sans coagulation et à la limpidité sont beaucoup plus fortes, et l'on obtient dans les conditions précédentes pour le malt n° 13 :

	H Cl.	Acide lactique.
Coagulation.....	7,2	7,2
Trouble sans coagulation.....	13,7	21,2
Limpidité.....	20,7	42,2

et les rapports sont respectivement :

H Cl.....	1	1,90	2,87
Acide lactique.....	1	2,94	5,86

» On peut donc en conclure que les combinaisons formées avec l'acide lactique sont beaucoup plus dissociées et qu'en admettant une combinaison intégrale pour H Cl, il y aura respectivement 35 et 49 pour 100 de l'acide lactique à l'état libre, pour le trouble sans coagulation et la limpidité.

» En suivant les variations d'acidité fournies par le chauffage, on constate comme pour les infusions sodiques une augmentation d'acidité, au début, puis, à partir du moment où la coagulation se produit, la variation d'acide devient constante; les variations d'acidité par chauffage sont représentées, en fonction de l'acidité initiale, par une droite, inclinée sur les axes, jusqu'à la coagulation, ensuite par une parallèle à l'un des axes de coordonnées.

» On constate, d'ailleurs, dans le cas où le chauffage détermine une augmentation d'acidité, un dégagement d' $\text{AzH}^3$ , en distillant l'infusion telle quelle, dans le vide à 35°, ce dégagement d' $\text{AzH}^3$  est observé, pour le malt n° 7 par exemple, même pour de très fortes acidités initiales.

» Le fait que l'acidité de certaines infusions augmente par chauffage et qu'il y a dégagement d' $\text{AzH}^3$  semble indiquer que l'acidité est fournie, au moins pour une partie, par des composés autres que les phosphates acides, alcalins ou alcalino-terreux.

» Le pouvoir diastasique des infusions de malt, déterminé suivant Lintner, dépend, d'ailleurs, de l'acidité, et il atteint son maximum pour l'acidité qui répond au commencement de coagulation dans les conditions précédentes : on trouve, en effet, dans plusieurs essais sur le malt n° 7, infusé 2 heures à 22°, avec agitation continue :

Acidité initiale : 10cm <sup>3</sup> en cm <sup>3</sup> soude $\frac{N}{20}$ .	Pouvoir diastasique.
1 .....	45
2,5 .....	58
4,5 (coagulation).....	80
5,2 (nature).....	69
6,5 .....	58
8,2 .....	45
10,7 .....	30



» Le pouvoir diastasique d'un malt peut donc être augmenté en amenant l'acidité de l'infusion au point qui répond à la coagulation par la chaleur, ce qui peut être obtenu le plus souvent par une addition de soude. »

EMBRYOGÉNIE. — *Développements anormaux indépendants du milieu.*

Note de M. C. VIGUIER, présentée par M. Edmond Perrier.

« J'ai, dans une précédente Note (*Comptes rendus*, 2 mai 1904), insisté sur ce point essentiel : que les variations du milieu dans lequel se développent des œufs ne sauraient suffire à expliquer toutes celles que l'on peut observer dans leur développement. Il semblerait que ce fût bien inutile ; et que les biologistes ne dussent jamais oublier que « l'œuf vivant n'est pas » une simple cellule artificielle de Pfeffer », comme M. Bataillon vient de le rappeler fort à propos (*Arch. f. Entw.-mech.*, 1904, p. 183).

» Mais, si l'œuf vivant est encore loin de nous être connu, tant au point de vue chimique qu'au point de vue de sa structure intime, si les recherches en ce sens sont difficiles et aléatoires, il est relativement facile de connaître les conditions du milieu extérieur et de les faire varier. Et cela donne toujours immédiatement un résultat quelconque, positif ou négatif.

» Aussi de nombreux chercheurs se sont-ils engagés dans cette voie ; et les résultats qu'ils obtiennent sont évidemment dignes de la plus grande attention. Le seul tort de quelques-uns est de vouloir trop tôt conclure que les phénomènes naturels sont toujours conformes à ce qu'ils croient pouvoir déduire de leurs expériences et d'édifier sur celles-ci des théories qu'ils défendent avec ardeur et généralisent à l'extrême, jusqu'à ce qu'ils les abandonnent pour d'autres : quitte à les reprendre ensuite quelquefois ; au point qu'il soit difficile de savoir à laquelle ils sont momentanément attachés.

» Il y a plus de 20 ans, me souvenant de ma courte expérience d'explorateur, j'écrivais, dans la *Revue philosophique*, qu'une théorie scientifique doit être seulement regardée « comme la carte provisoire d'un pays peu connu ». Je pense toujours que, sur cette carte, devant guider d'autres recherches, on ne doit point marquer en traits fermes, comme acquisition définitive, ce qui mérite, au plus, un pointillé discret. Et, dans la question ici considérée, lorsque les résultats fournis par les variations expérimentales du milieu extérieur apparaissent aussi sans variation du milieu, on n'est nullement en droit d'affirmer que les conditions expérimentales ont dû se trouver réalisées à l'insu d'un observateur inhabile.

» Pour ne parler que des œufs d'Oursins, on est arrivé, par des variations du milieu : 1° à rendre parthénogénétiques des œufs d'animaux supposés non parthénogénétiques naturels ; 2° à rendre réfractaires à la fécondation normale et accessibles à une hybridation ordinairement

impossible, des œufs que l'on pouvait ensuite ramener à leur condition normale; 3° à produire des monstruosité bien définies et semblant exclusivement dues à l'intervention expérimentale.

» I. J'ai, depuis 4 ans, observé la parthénogenèse naturelle de certains Oursins. Après l'avoir d'abord obstinément niée, on dit maintenant que je me suis mis, sans m'en douter, dans les conditions de la parthénogenèse artificielle; mais on néglige, et pour cause, d'en faire la démonstration. D'autres que moi finiront du reste bien par la voir, comme Lœb a dû se résoudre enfin à ne plus douter de celle des Astéries (*Pflüger's Arch.*, 1903, p. 326). Bataillon vient aussi d'observer (*Comptes rendus de la Société biologique*, 7 mai) que les œufs immatures de *Bufo vulgaris* peuvent subir, sans élévation de la température, les segmentations que l'on déterminait expérimentalement ainsi.

» II. Dans ma Note du 2 mai j'ai annoncé que les œufs de deux Oursins qui s'hybrident ordinairement il est vrai, mais qui, naturellement, répondent au moins aussi bien à la fécondation normale par les ♂ de leur propre espèce, peuvent devenir réfractaires à cette fécondation normale, tout en restant accessibles à l'hybridation. L'influence des variations du milieu ne saurait être invoquée ici, non plus que dans mes observations sur la parthénogenèse naturelle. Elle ne saurait l'être davantage dans les observations que voici, sur des monstruosité bien connues.

» III. La forme anormale connue sous le nom d'*exogastrula* fut obtenue par Herbst au moyen de produits chimiques. Mais il note expressément (*Mitth. de Naples*, Vol. XI, p. 212), que l'action des réactifs est fort inégale sur les œufs d'une seule et même ♀. Driesch, qui obtint cette même forme en portant des gastrulas de 15° à 30°, note de même l'inégalité d'action (*loc. cit.*, p. 222). Celle-ci se constate aussi dans les expériences sur la parthénogenèse et sur l'hybridation artificielles. Elle suffirait, à elle seule, à montrer que les variations du milieu ne sont pas tout.

» S'il est inutile de répéter ce que je disais dans ma dernière Note, il me semble intéressant de faire savoir (les observations de tératogenèse expérimentale que je viens de citer n'ayant porté que sur des œufs fécondés) que la même malformation peut être attribuable soit à l'œuf, soit au sperme, *indépendamment de toute variation de milieu*. Aussi bien, quand il s'agit d'animaux supérieurs, on ne peut songer à attribuer les développements tératologiques exclusivement aux variations du milieu, ou aux conditions particulières où se peut trouver l'embryon. Il faut, dans la plupart des cas, remonter jusqu'aux éléments sexuels; et l'hérédité de certaines malformations prouve qu'elles peuvent dépendre soit du ♂, soit de la ♀.

» Pour en revenir aux œufs d'oursins, j'ai signalé la forme exogastrula dans nombre des tableaux de cultures publiés dans mon Mémoire : *Variations*, etc. (*Ann. Sc. zool.*, 1903). Comme on y trouve (p. 61 et 63) qu'elle apparaît dans des cultures parthénogénétiques, où la plupart des larves sont parfaitement normales, et atteignent l'état de pluteus à grands bras (cult. *Arbacia* J et L), il est évident qu'elles ne sont pas dues à un état particulier du milieu, mais à la nature même des œufs; et que les ♂ n'y sont, en ce cas, pour rien. D'autre part, dans de nombreuses séries que j'ai faites cette année, à une époque où la parthénogenèse ne troublait pas les expériences, avant de mêler les œufs, je prélevais une partie de ceux de chaque ♀; et, avant de mêler les spermes, je prélevais aussi une partie de chacun. Un lot d'œufs mélangés était fécondé par le mélange des spermes; d'autres, également mélangés, l'étaient par chacun des ♂ en particulier; enfin, chacune des ♀ en particulier, par le mélange des spermes. Bien entendu, les mélanges étaient faits en proportions égales, de même que les fécondations.

» Le résultat le plus net me fut donné par une culture d'*Arbacia* (8 ♀, 4 ♂). Dans toutes les cuvettes, il y avait des exogastrulas; mais, dans une d'œufs mélangés, fécondés par un seul ♂, on avait une culture *pure* d'exogastrulas, où *pas une larve n'était normale*. J'en ai fait une préparation le huitième jour; elles étaient encore actives le seizième, sans trace de squelette. Un résultat tout à fait semblable fut donné par une culture de *Sphærechinus* (4 ♀, 5 ♂), dont les larves demeurèrent à l'état de *blastula hydropique*, pendant 14 jours, et sans trace de squelette. Cette monstruosité, due très nettement, comme dans le cas précédent, à un ♂ défectueux, se présente aussi chez les parthénogenèses de *Sphærechinus* (voir cult. *Sph.* 1, *loc. cit.* p. 35). Elle peut passer à la forme exogastrula, avec laquelle on la trouve souvent mélangée; et peut être produite, comme elle, par une altération chimique du milieu (voir HERBST, *loc. cit.*, pl. IX, *fig.* 4). »

ZOOLOGIE. — *Sur un animal inconnu rencontré en baie d'Along*; Communication de M. L'EOST, commandant la canonnière *Décidée*, présentée par M. Giard. (Extrait d'un Rapport à l'amiral de Jonquières.)

« Dans l'après-midi du 25 février 1904, faisant route pour sortir de la baie d'Along, la *Décidée* a rencontré, à la hauteur du rocher la *Noix*, un animal étrange paraissant être de la même espèce que ceux observés dans



les mêmes parages en 1897 et 1898 par M. le lieutenant de vaisseau Lagrè-sille, à bord de l'*Avalanche* (observations publiées au *Bulletin de la Société zoologique de France*, 1902).

» ... Je vis émerger successivement, par une série d'ondulations verticales, toutes les parties du corps d'un animal, ayant l'apparence d'un serpent aplati, dont j'estimai la longueur à une trentaine de mètres et la plus grande largeur à 4<sup>m</sup> ou 5<sup>m</sup>.

» ... Le diamètre qu'indiquent les témoins pour la partie la plus large de la tête varie de 40<sup>cm</sup> à 80<sup>cm</sup>. Ce diamètre était légèrement supérieur à celui du cou. La tête soufflait deux jets d'eau vaporisée. L'animal s'avavançait avec une vitesse propre estimée à 8<sup>n</sup>. La longueur du corps fut jugée par deux témoins supérieure à 10<sup>m</sup>. Le corps leur a paru à peu près d'égale dimension dans toute sa longueur. Cette appréciation, rapprochée de l'estimation à mon avis beaucoup trop faible de la longueur de l'animal, me fait croire que ces témoins n'ont vu qu'une partie du corps.

» La peau était lisse. Personne n'a vu de nageoires. Les détails de la tête n'ont pas été observés. »

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *De l'extraction complète de l'eau et des gaz de la graine à l'état de vie ralentie.* Note de M. PAUL BECQUEREL, présentée par M. Gaston Bonnier.

« Connaissant son action sur le ralentissement de la vie et sur la conservation du pouvoir germinatif, beaucoup de savants se sont déjà occupés de la dessiccation de la graine. M. Jodin (<sup>1</sup>), notamment, établit que, avec le vide et l'acide sulfurique, après un temps très long, on pouvait dessécher des graines jusqu'à ce que leur poids soit invariable. Quelques années plus tard, reprenant cette étude, M. Maquenne (<sup>2</sup>) réalisa le premier, avec le vide de Hittorf, la chaleur et la baryte caustique, l'extraction la plus parfaite que l'on ait pu obtenir de l'eau et des gaz de plusieurs espèces de graines. Le travail que je présente ici s'applique à une question que ces auteurs n'ont pas directement traitée. *C'est celle de savoir si, en se basant uniquement sur l'examen de la perméabilité des diverses parties de la graine, il peut être démontré que l'on puisse retirer la totalité de l'eau et des gaz.* Ce problème est d'une extrême importance pour la biologie végétale, car, s'il est établi d'une manière indiscutable qu'une graine peut être parfaitement privée d'eau et de gaz et que, dans cet état, elle conserve indéfini-

---

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, t. CXXII, année 1896.

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, 26 juin et 21 juillet 1902.

ment son pouvoir germinatif, on aura alors trouvé le moyen de suspendre la vie chez la graine et l'on pourra peut-être placer à l'abri de l'évolution la plupart des espèces qui s'y prêteraient.

» Pour résoudre cette question, m'appuyant sur les résultats que j'ai exposés dans ma dernière Note, j'ai imaginé le dispositif suivant :

» Avec un mastic imperméable composé de cire blanche et de colophane, je fixais la partie de la graine dont je voulais connaître la perméabilité : tégument ou cotylédon ; à l'extrémité d'un petit tube de verre qui plongeait dans un ballon de verre hermétiquement clos où se trouvait le mélange gazeux et l'eau à extraire. Ce tube de verre se rendait, après deux coudures à angle droit, dans un autre ballon, où je pouvais réaliser le vide le plus parfait avec une trompe à mercure.

» Les deux ballons de cet appareil, d'une capacité de 100<sup>cm</sup>³, possédaient chacun un petit manomètre à mercure qui me rendait compte des pressions de leur atmosphère interne et m'indiquait ainsi le passage des gaz à travers la membrane végétale d'un ballon dans l'autre.

» Pour opérer plus rapidement, je faisais le vide dans le premier ballon avec une machine pneumatique et je l'achevais avec une trompe à mercure. Quand j'avais obtenu dans les deux branches du premier manomètre la plus grande égalité possible des niveaux des deux colonnes de mercure, je fermais hermétiquement le robinet que je lutais avec de la cire Golaz, puis je détachais l'appareil de la trompe et je le mettais en observation.

» J'ai préparé de cette manière quatre petits appareils avec lesquels j'ai réalisé les expériences suivantes, d'abord à la température normale du laboratoire, ensuite aux températures plus élevées d'un bain-marie où était plongé le ballon qui renfermait le mélange gazeux : 1° avec air sec et tégument de pois sec ; 2° avec air humide et tégument de pois sec ; 3° avec air sec et cotylédon sec ; 4° avec air humide et cotylédon sec.

» Voici quels furent les résultats. Avec le premier appareil qui a été mis en observation pendant 8 jours, nous avons constaté, comme nos premières expériences publiées nous le faisaient prévoir, que le tégument desséché était imperméable aux gaz secs ; en effet, le manomètre du ballon, où nous avons fait le vide le plus complet, nous indiquait que ce vide n'avait pas varié. Le ballon qui contenait le gaz ayant été mis dans un bain-marie, nous avons vu que ce n'était que vers 50° que le tégument desséché devenait subitement poreux et laissait passer le gaz ; si à ce moment l'on refroidissait, le tégument pouvait reprendre son imperméabilité ; mais, si l'on dépassait la température de 60°, il la perdait complètement.

» Pour l'air humide, à la température normale du laboratoire, les gaz ont passé dans le premier ballon. Au bout de 2 jours, les manomètres des deux ballons marquaient une pression identique qui n'a pas varié. En faisant tous les jours le vide, on aurait obtenu dans les deux ballons un vide parfait, et, par conséquent, extrait tous les gaz et toute la vapeur d'eau.

» Le ballon qui contenait le reste des gaz, ayant été placé dans le bain-marie à 60°, l'extraction a été très facilitée, car, en une heure nous avons pu accomplir avec la machine pneumatique le vide ordinaire.

» Notre troisième appareil qui avait de l'air sec et un cotylédon de pois desséché, nous donna un résultat inattendu. A la température du laboratoire, nous avons vu que tous les gaz ont passé à travers le cotylédon comme à travers un corps poreux, si bien qu'en un quart d'heure nous avons obtenu l'égalité de pression dans les deux ballons.

» Avec l'air humide et le cotylédon sec de notre quatrième appareil, l'opération s'est faite avec la même facilité que dans le cas précédent.

» De l'ensemble de ces expériences sur la perméabilité des différentes parties de la graine de pois, si l'on veut bien admettre que notre ballon contenant de l'eau et de l'air, fermé par un cotylédon ou un tégument, est comparable à une graine, nous concluons que pour cette graine, à la température de 50° avec le plus haut vide, l'acide sulfurique ou la baryte caustique, nous pouvons extraire, ainsi que le faisaient prévoir les expériences de M. Maquenne, la totalité de l'eau et des gaz.

» Le seul obstacle qui rend pénible cette extraction se rencontre dans le tégument de la graine et dans le reste de l'albumen souvent mucilagineux, qui deviennent de plus en plus imperméables à mesure que s'accroît la dessiccation. Cet obstacle, selon nous, peut être facilement écarté, car nous pensons qu'en opérant, même à la température ordinaire du laboratoire, sur des graines décortiquées ou à tégument et à albumen blessés, on rendra beaucoup moins longue l'extraction totale des gaz et de l'eau. »

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Méthode de résonance pour la détermination de la fréquence des oscillations nerveuses.* Note de M. **AUGUSTIN CHARPENTIER**, présentée par M. Bouchard.

« La présente méthode s'appuie sur deux ordres de faits : le premier, c'est que l'écran phosphorescent employé pour l'étude des rayons N est activé par les vibrations nerveuses comme par les vibrations sonores ; le second, c'est que deux sources de vibrations consonnantes, c'est-à-dire accordées à la même fréquence, renforcent, sans doute par un effet de résonance, leur action sur l'écran.

» Le premier fait résulte de mes expériences précédentes (Notes du 2 et du 9 mai 1904). J'ai pris soin de démontrer directement le second, déjà probable, en prenant deux sources de vibrations, par exemple, un diapason et une corde sonore, réunissant par un fil transmetteur de rayons N (cuivre



ou autre) les points nodaux de ces sources, fixant une tache de sulfure vers l'un de ces points (appui de la corde vibrante) et faisant varier les deux sons pendant l'observation de l'écran phosphorescent : un maximum de luminosité est produit quand les deux sources sont à l'unisson, même quand l'une d'elles vibre assez peu pour ne produire sur l'oreille aucun effet de renforcement appréciable.

» J'ai appliqué ces principes à la détermination directe de la fréquence des oscillations nerveuses.

» On a une source de vibrations dont on peut apprécier et faire varier la fréquence : corde métallique du sonomètre à chevalet mobile, diapason à curseurs réglables, etc. Un fil de cuivre est fixé à l'un des appuis de la corde ou à la base du diapason ; l'autre extrémité de ce fil est mis en contact avec un nerf isolé (grenouille) ; une tache de sulfure est disposée vers l'origine fixe du conducteur ou mieux sur l'appui de la corde. On sait, d'autre part, pour éviter de longs tâtonnements, dans quelle région de l'échelle sonore il faut opérer pour placer la source à l'unisson de la vibration nerveuse, la fréquence de celle-ci étant plus ou moins voisine de 800 par seconde d'après les résultats de plusieurs méthodes différentes.

» Or, quand on fait varier progressivement la hauteur du son rendu par la source, on trouve facilement un maximum d'éclat du sulfure pour une fréquence déterminée, bien plus étroitement limitée que celle obtenue dans les méthodes précédentes. Ainsi, j'avais indiqué une valeur moyenne de la fréquence nerveuse comprise entre 750 et 800, mais avec des écarts pouvant aller de 600 à 1000 dans certaines expériences.

» La méthode actuelle m'a donné jusqu'ici, et sur des nerfs sains, des chiffres compris entre 800 et 860 et ne dépassant pas ces limites. Sur un même nerf et dans les mêmes conditions, on trouve la même note de résonance à un quart de ton près.

» La hauteur du son (compris entre *sol*  $\sharp_4$  et *la*  $_4$  de Kœnig) peut s'apprécier à l'oreille par comparaison avec un son connu ; elle peut aussi se calculer d'après la longueur de la partie vibrante sur le sonomètre préalablement accordé. J'emploie, de préférence aux autres sources, une corde très fine de mandoline tendue entre deux appuis sur une planchette de 50<sup>cm</sup>, sans caisse de résonance ; un chevalet mobile partage la corde en deux parties vibrantes ; celle qui n'est pas utilisée est enveloppée de drap pour étouffer la vibration correspondante.

» Une certaine résonance a lieu encore pour la première octave inférieure, et à un moindre degré pour la 2<sup>e</sup> octave basse du son en question ; il en est de même pour l'octave supérieure, et aussi un peu pour la quinte du même son, ce qui concorde bien avec mes observations précédentes (voir notamment une Note de ma Communication du 9 mai dernier).

» Les maxima de résonance ne se retrouvent plus sur le nerf écrasé, ni sur le nerf coupé et non soumis à des excitations extérieures, ce qui confirme bien qu'il ne s'agit pas de phénomènes artificiels et indépendants de l'oscillation nerveuse.

» Les mêmes phénomènes se produisent sur l'homme vivant, en faisant aboutir à un point de la peau voisin d'un nerf superficiel (poignet, coude) l'extrémité du conducteur relié à la corde métallique ou la tige du diapason. On détermine alors un son de résonance (avec ses harmoniques et sous-harmoniques) compris dans les mêmes limites que précédemment, et variant très peu d'un jour à l'autre sur des sujets sains. Il y aura à poursuivre ces déterminations dans des cas plus nombreux, surtout à l'état pathologique.

» Il est remarquable de voir combien la fréquence nerveuse varie peu entre deux espèces aussi éloignées que la grenouille et l'homme. Cela concorde encore avec ce que j'ai observé avec M. Edmond Meyer chez le chien où la longueur d'onde nerveuse se montrait sensiblement la même que sur la grenouille. (Il y aura à rechercher si cette dernière se comporte de la même façon à des températures plus basses que celles de la période actuelle.)

» J'aurai à revenir sur des faits de résonance plus directs obtenus avec le nerf. »

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur le chromogène urinaire dû aux injections sous-cutanées de scatol.* Note de MM. CH. PORCHER et CH. HERVIEUX, présentée par M. A. Chauveau.

« Pour abolir presque entièrement l'excrétion urinaire de l'indoxyle sous forme de sulfoconjugué (indican) le procédé le plus simple consiste à soumettre l'individu, personne ou animal, au régime lacté absolu auquel on peut joindre du petit lait pour rendre ce régime plus efficace encore. Les urines émises ne contiennent alors pour ainsi dire plus de composés indoxyliques et en les traitant par l'isatine chlorhydrique suivant la méthode de Bouma, on obtient des liqueurs chloroformiques dont la teinte rose est excessivement faible sinon parfois négligeable.

» On a donc réalisé ainsi des conditions expérimentales excellentes, et nous ajoutons, indispensables pour juger des effets des injections sous-cutanées, soit d'indol, soit de scatol.

» L'un de nous ayant examiné antérieurement ce que donne l'injection d'indol <sup>(1)</sup>, nous allons dans cette Note passer rapidement en revue quelles sont les modifications urinaires provoquées par l'injection sous-cutanée de scatol; dans un Mémoire ultérieur, nous fournirons des données complémentaires qui ne pourraient trouver place ici.

» Nos expériences ont porté sur des chevreaux nourris au biberon depuis leur naissance avec du lait de vache et des chiens qui, après une purgation énergique, ont été mis au régime lacté absolu plusieurs jours avant l'injection; chez tous ces animaux, l'urine, au moment de l'expérience, ne contenait qu'une quantité négligeable, presque nulle, de dérivés indoxyliques.

» Les urines émises après l'injection sous-cutanée de scatol ne contiennent pas de scatol libre, mais elles présentent les propriétés suivantes: additionnées à froid de leur volume d'acide chlorhydrique pur, elles prennent immédiatement une belle coloration rose. La teinte de cette dernière est plus ou moins vive suivant la richesse en chromogène. On peut déjà la faire apparaître 1 heure après l'injection; elle atteint son maximum 18 à 20 heures après celle-ci et s'atténue ensuite petit à petit pour disparaître vers le troisième jour. Il faut des acides forts pour faire naître la coloration, l'acide acétique à froid ne la développe pas; l'acide sulfurique à 10 pour 100 à froid non plus, à moins de chauffer; et encore, dans cette alternative, n'obtient-on qu'une teinte faiblement rosée. L'acide sulfurique, à volumes égaux, n'est pas à recommander, car s'il n'est plus, dans ce cas, nécessaire de chauffer, cet acide fournit par contre des teintes moins pures et souillées de brun. En diminuant les proportions d'acide chlorhydrique, on pourrait arriver à obtenir des teintes aussi vives qu'avec l'emploi, à froid, d'un volume de cet acide égal à celui de l'urine; pour cela il suffirait de chauffer quelques minutes au bain-marie et d'ajouter une trace d'oxydant, une goutte d'eau oxygénée commerciale ou un petit cristal d'un persulfate alcalin. Mais, jusqu'à nouvel ordre nous croyons préférable d'utiliser l'acide chlorhydrique à froid à volumes égaux, sans oxydant, le plus léger excès de ce dernier pouvant amener un commencement de décoloration qu'il serait possible de pousser à fond en en prenant un grand excès.

» La coloration rose passe intégralement et rapidement après quelques agitations douces dans l'alcool amylique, l'acétate d'amyle; elle ne passe pas dans l'éther ordinaire, l'éther de pétrole, le benzène, le sulfure de carbone, pas davantage dans le chloroforme, ce qui la différencie des couleurs indigotiques, bleu ou rouge. C'est sur cette distinction fondamentale qu'on se baserait pour séparer la couleur scatolique que nous étudions des couleurs indigotiques dans une urine qui contiendrait primitivement des chromogènes d'origine indolique (conjugués indoxyliques) et d'origine scatolique.

» L'extrait amylique lavé à la soude perd sa coloration qui réapparaît par addition d'acide chlorhydrique. Il semble donc que le scatol se soit éliminé sous la forme d'un chromogène salin dont les acides forts ont mis l'acide coloré en liberté.

---

(1) *Journal de Physiologie et de Pathologie générale*, mai 1904, p. 426.



» Les réducteurs décolorent l'extrait amylique et la coloration réapparaît sous l'action d'un oxydant; mais l'inverse ne peut être observé et un grand excès d'oxydant en milieu chlorhydrique détruit la couleur qui ne peut être régénérée par l'emploi des réducteurs.

» La défécation par l'acétate neutre de plomb n'entraîne pas le chromogène d'origine scatolique, mais il n'en est pas de même avec les autres procédés de défécation. Ce chromogène est précipité à fond par l'azotate mercurique et presque totalement par l'acétate basique de plomb.

» Pendant toute la durée de l'excrétion urinaire du scatol sous la forme du chromogène dont nous venons d'examiner quelques propriétés, nous n'avons jamais pu saisir une élimination simultanée d'indican qui puisse lui être imputable; une première conclusion s'impose à savoir que l'injection de scatol ne fournit pas d'indican.

» Si maintenant on compare avec attention et esprit critique les propriétés de la matière colorante qui fait l'objet de cette Note, avec celles décrites sous les noms d'*uroroséine* (Nencki et Sieber, Rodin), de *purpurine* (Golding Bird), d'*urohématine* (Harley), avec la *couleur de Giacosa* et la matière colorante trouvée par Otto dans l'urine (*Skatolfarbstoff*), on reconnaît qu'elles sont identiques. Il en est de même, pour nous, avec les couleurs signalées par Brieger, Mester, après injection et ingestion de scatol chez le lapin et le chien. Mais s'il est des différences qu'on puisse signaler entre les résultats de ces derniers et les nôtres on s'aperçoit, après analyse, qu'elles proviennent de ce que ces auteurs, ne s'étant pas placés dans les conditions expérimentales rigoureuses où nous avons été nous-mêmes, n'avaient pas le droit de rapporter uniquement au scatol la matière colorante qu'ils avaient trouvée; leurs recherches ne pouvaient être qu'entachées d'erreur par la présence forcée dans l'urine de composés indoxyliques dont ils ne s'étaient pas débarrassés par un régime approprié.

» Comme Maillard l'a fait si judicieusement pour les couleurs d'origine indolique qu'il a su rapporter à un seul radical, l'indoxyle, il y a également lieu de faire, croyons-nous, un tassement sur l'ensemble des couleurs trouvées par Nencki et Sieber, Golding Bird, Harley, Giacosa, Otto. Pour nous, toutes ces substances dérivent du scatol formé dans l'intestin puis résorbé, comme les composés indoxyliques dérivent tous de l'indol.

» Il reste à étudier de plus près la nature chimique du chromogène d'origine scatolique tel qu'il existe dans l'urine avant tout traitement de celle-ci. »

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action des sels des métaux alcalins sur la substance vivante.* Note de M. N.-C. PAULESCO, présentée par M. Armand Gautier.

« Y a-t-il une relation entre les poids moléculaires des sels des métaux alcalins et les doses de ces sels capables de produire un même effet (empêcher la formation de  $\text{CO}^2$ ) quand ils sont placés en contact intime avec une même quantité de la substance d'un être vivant monocellulaire (levure de bière, par exemple)?

» Tel est le problème dont nous avons recherché une solution précise.

» A l'aide d'une technique dont on trouvera ailleurs la description détaillée <sup>(1)</sup>, nous avons obtenu les résultats suivants :

» *Résultats.* — Les doses limites des sels des métaux alcalins, c'est-à-dire les quantités minima de ces sels qui, agissant sur une même quantité de levure de bière, dans les conditions de nos expériences (voir plus bas), empêchent la production de  $\text{CO}^2$ , sont les suivantes :

AzH <sup>+</sup> Cl.....	0,9 <sup>g</sup>	NaCl.....	1 <sup>g</sup>
AzH <sup>+</sup> AzO <sup>3</sup> .....	1,4	NaBr.....	1,8
AzH <sup>+</sup> ) <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .....	2,2	NaAzO <sup>3</sup> .....	1,5
AzH <sup>+</sup> PO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> .....	2,3	NaClO <sup>3</sup> .....	1,8
AzH <sup>+</sup> ) <sup>2</sup> PO <sup>4</sup> H.....	2,5	Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> (2).....	
		NaPO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> +H <sup>2</sup> O=2 <sup>g</sup> ,75—0,358(H <sup>2</sup> O).	2,39
KCl.....	1,4	RbCl.....	2,3
KBr.....	2,1	RbAzO <sup>3</sup> .....	2,9
KAzO <sup>3</sup> .....	1,9		
KClO <sup>3</sup> (2).....	»		
K <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> (2).....	»		
KPO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> (2).....	»		
K <sup>2</sup> PO <sup>4</sup> H (2).....	»		

» Ces doses étaient dissoutes dans 10<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'eau distillée. Elles sont cent fois plus grandes pour 1<sup>l</sup> d'eau distillée.

» Ces chiffres prennent une signification remarquable si on les compare aux poids moléculaires des sels respectifs. En effet, si l'on divise le poids

(1) *Journal de Physiologie et de Pathologie générale.* Paris, 1904.

(2) Les solutions saturées de ces sels n'empêchent pas la production de  $\text{CO}^2$ .

moléculaire de NaCl (58,5) par la dose limite (100) de ce sel, pour un litre on obtient, comme quotient, le nombre 0,585. En faisant le même calcul pour les autres sels, on obtient, comme quotient, des nombres peu différents de 0,55.

$\text{AzH}^+\text{Cl} = \frac{53,5}{90} = 0,59$	$\text{NaBr} = \frac{103}{180} = 0,57$
$\text{NaCl} = \frac{58,5}{100} = 0,585$	$\text{KBr} = \frac{119}{210} = 0,56$
$\text{KCl} = \frac{74,5}{140} = 0,53$	$\text{NaClO}^3 = \frac{106,5}{180} = 0,59$
$\text{RbCl} = \frac{120,9}{230} = 0,52$	$(\text{AzH}^+)^2\text{SO}^4 = \frac{132}{220} = 0,60$
$\text{AzH}^+\text{AzO}^3 = \frac{80}{140} = 0,57$	$\text{AzH}^+\text{PO}^4\text{H}^2 = \frac{115}{230} = 0,50$
$\text{NaAzO}^3 = \frac{85}{150} = 0,56$	$(\text{AzH}^+)^2\text{PO}^4\text{H} = \frac{132}{250} = 0,52$
$\text{KAzO}^3 = \frac{101}{190} = 0,53$	$\text{NaPO}^4\text{H}^2 = \frac{120}{239} = 0,50$
$\text{RbAzO}^3 = \frac{147,4}{290} = 0,5$	

» CONCLUSIONS. — *Les doses limites des sels des métaux alcalins, que nous venons d'étudier, c'est-à-dire les quantités minima de ces sels qui, agissant sur une même quantité de levure de bière dans les conditions de nos expériences, produisent un même effet (empêchement de la production de CO<sup>2</sup>), sont à peu près égales aux poids moléculaires de ces sels divisés par 0,55 (ou multipliés par 1,75).*

» En d'autres termes, *ces doses limites sont proportionnelles aux poids moléculaires.*

» Si l'on groupe ensemble les sels qui ont un même radical acide, on voit que la valeur du quotient 0,55 diminue progressivement à mesure que le poids moléculaire des sels respectifs augmente, et inversement.

» Par conséquent, les doses limites ne sont pas *absolument* proportionnelles aux poids moléculaires : elles sont légèrement inférieures aux poids moléculaires pour les sels à poids moléculaire relativement faible; elles sont légèrement supérieures aux poids moléculaires pour les sels à poids moléculaire relativement élevé.

» Nous avons étudié également l'action, sur la levure de bière, des sels suivants :

» Chlorure et azotate de lithium; chlorure et azotate de césium; iodures d'ammonium, de sodium, de potassium; phosphates tribasiques d'ammonium, de sodium, de potassium; phosphate bibasique de sodium.



» Les résultats obtenus avec ces sels ne concordent pas avec ceux qui sont rapportés plus haut. »

PHYSIOLOGIE. — *Sur le problème du travail dit statique : paradoxes hydrodynamique et électrodynamique.* Note de M. **ERNEST SOLVAY**, présentée par M. Giard.

« Une observation figurant en renvoi dans une Communication de M. Eugène Lebert « Énergie en jeu dans les actions statiques » (*Comptes rendus*, 13 juin 1904) me fait voir que je n'ai pas été assez explicite en exposant dans ma Note précédente (*Comptes rendus*, 24 mai 1904) ce que j'ai appelé les *paradoxes hydrodynamique et électrodynamique*.

» Il faut évidemment, pour justifier ma conclusion, envisager, ainsi que je l'ai fait, la conduite hydraulique formant le serpentin, d'une part, et le circuit électrique formant les électro-aimants, de l'autre, abstraction faite de toute résistance et à l'état de régime, ou bien, en tenant compte de la résistance, considérer une conduite hydraulique, de longueur donnée suffisamment grande, dont des fractions successives seraient enroulées de manière à former les spires en nombre croissant d'un serpentin; ou un conducteur électrique, de longueur donnée suffisamment grande, dont des portions seraient successivement employées à former la série des électro-aimants que j'ai considérée. Dans ces conditions, la résistance demeurant invariable dans les deux cas, une sustentation que l'on peut considérer comme indéfinie est évidemment obtenue par la mise en jeu d'une puissance invariable.

» Je suis au surplus tout à fait d'accord avec M. Eugène Lebert lorsqu'il constate que, *dans certains cas, l'énergie ou la puissance peut être proportionnelle aux actions statiques qui en dérivent*, et lorsqu'il dit que l'essentiel est de bien définir les conditions de l'expérience pour qu'il en soit ainsi.

» C'est précisément ces points que ma Note du 24 mai 1904, publiée à propos des travaux récents de M. Charles Henry et de M<sup>lle</sup> Joteyko (*Comptes rendus*, 26 décembre 1903 et 11 avril 1904), avait pour but de mettre en évidence. »

PHYSIOLOGIE. — *Sur les lois des travaux dits statiques du muscle.*

Note de M. CH. HENRY.

« Dans sa Note du 24 mai (*Comptes rendus*, p. 1261), M. Ernest Solvay montre, à propos de recherches expérimentales et théoriques poursuivies à son laboratoire d'énergétique, qu'il n'y a pas de relation générale possible entre un travail dit *statique* et l'énergie mise en jeu. En effet, un rapport entre l'énergie ( $ML^2T^{-2}$ ) et le travail statique ( $MLT^{-1}$ ) peut, par une infinité d'expressions, satisfaire à l'exigence des dimensions d'une vitesse ( $LT^{-1}$ ).

» La relation linéaire trouvée entre ces deux quantités pour le muscle et pour le jet d'eau de vitesse constante, sustentateur d'une masse, ne subsiste plus si, au lieu de considérer pour le jet un débit, on envisage un flux de particules discrètes. On peut, dans ce cas, poser pour la quantité  $M$  de matière  $M = Nt$  et, non plus,  $M = Nvt$  <sup>(1)</sup>; il vient alors pour la pression moyenne  $\Phi$  exercée sur la masse

$$\Phi = 2vN,$$

et, comme  $W = \frac{1}{2}Mv^2$ , on obtient, au bout du temps constant  $t$ , une relation quadratique

$$W = \frac{\Phi^2 t}{8N} = \alpha \Phi^2 t = \frac{\alpha}{l} \mathfrak{C}_s^2 = \gamma \mathfrak{C}_s^2,$$

au lieu de la relation linéaire

$$W = \beta \mathfrak{C}_s.$$

» Si l'on considère un ressort déformé par une force  $-Mg$ , on trouve encore une relation quadratique  $W = \frac{2\mathfrak{C}_s^2}{k^2\theta^2}$  entre l'énergie de déformation  $W$  et le travail statique  $\mathfrak{C}_s = \Phi_{\text{moyen}}\theta$ ,  $\theta$  étant le temps au bout duquel la déformation maxima est atteinte,  $k^2$  étant le coefficient d'élasticité <sup>(2)</sup>.

» Si l'on considère l'action d'un champ magnétique produit par un solénoïde, de section  $S$ , traversé par un courant d'intensité  $i$  sur une masse magnétique  $\mu$  placée au centre d'une de ses faces, le moment magnétique du solénoïde est  $M = Sni = l\Phi$ ,

(1) Cf. *Comptes rendus*, 11 avril 1904, p. 919.

(2) J'avais été conduit (*Comptes rendus*, 5 janvier 1903) à une relation différente par une détermination approchée de  $\theta$  en fonction de la vitesse de déformation. J'ai déduit de cette détermination une relation entre le travail statique et la dépense, qui n'est pas plus vérifiée pour le muscle que l'expression rigoureuse ci-dessus, et des conséquences, dont la concordance avec certains résultats de M. Chauveau ne peut donc être qu'une coïncidence fortuite.

$n$  étant le nombre de spires,  $\Phi$  l'intensité d'aimantation,  $l$  la longueur du solénoïde; son action  $F = \Phi \mu = K i$ ; la dépense d'énergie pendant  $dt$  est  $dW = Ri^2 dt = K' F^2 dt$ ; d'où  $W = K' \int F^2 dt$  et  $\mathfrak{E}_s = \int F dt$ . Il n'y a proportionnalité entre  $W$  et  $\mathfrak{E}_s$  que si  $F$  est constant; autrement, la relation dépend évidemment de  $F = f(t)$  et, pour la déterminer, il faut connaître  $F = f(t)$ .

» Je cite ces quelques exemples, car ils démontrent bien le caractère topique, remarquable en l'espèce, de la conception du jet de M. Ernest Solvay et aussi parce qu'il ne nous semble pas que l'énoncé du problème du travail statique soit toujours bien compris. Ainsi, M. E. Lebert (*Comptes rendus*, 13 juin 1904, p. 1481), en vue d'éclairer les recherches de M. Chauveau, cherche des relations de proportionnalité entre le travail et la puissance, d'une part, et la force, d'autre part; mais la force ( $MLT^{-2}$ ) n'a pas les dimensions du travail statique, qui a les dimensions d'une quantité de mouvement, et c'est bien le travail statique que M. Chauveau considère, en mesurant des dépenses d'énergie dans le cas de charges soutenues par l'avant-bras pendant des temps déterminés.

» Il n'y a pas, d'ailleurs, de relation de proportionnalité entre les dépenses et les charges soutenues pendant un même temps, ainsi que l'écrit cet illustre physiologiste (*Comptes rendus*, 13 juin, p. 1467) <sup>(1)</sup> et ainsi qu'il est indiqué dans divers ouvrages classiques de Physiologie (Laulanié, p. 711; Morat et Doyon, t. I, p. 327). Si l'on porte en ordonnées les dépenses mesurées par les volumes de  $O^2$  absorbés (à la température des expériences), en abscisses, les poids, d'après les Tableaux des moyennes des deux groupes d'expériences de M. Chauveau (*Comptes rendus*, 13 juin, p. 1468 et p. 1470), on obtient deux paraboles ayant respectivement pour équations :

$$(1) \quad y = 4,50 x^2 + 30,7 x + 266,6,$$

$$(2) \quad y = 3,35 x^2 + 24,5 x + 290,7.$$

» Les grandeurs relatives des coefficients des termes en  $x^2$  et en  $x$  ne laissent aucun doute sur la nature parabolique de ces fonctions.

» Il n'est pas davantage possible de tirer actuellement des belles recherches de M. Chauveau aucune relation entre le travail statique et l'énergie mise en jeu. La dépense  $\mathfrak{E}$  est une fonction de deux variables, la

---

<sup>(1)</sup> M. Chauveau (*Comptes rendus*, 20 juin, p. 1561) remarque que la dépense croît à peu près comme les charges, quoique avec un peu plus de vitesse.



charge et le temps; on peut la représenter par une surface; c'est cette surface  $\Theta = f(p, t)$  qu'il faudrait déterminer. Or les expériences de M. Chauveau ne permettent guère de déterminer que la section de cette surface par le plan parallèle au plan des  $p$  passant par  $t = 3$  minutes. Cette section est une parabole; il faudrait avoir un grand nombre de ces sections pour des valeurs de  $t$  croissantes.

» Autre difficulté: M. Chauveau considère en réalité des différences de dépense en fonction de différences de charges; les mesures des charges ne sont pas absolues; il faudrait ajouter à chacune d'elles le poids de l'avant-bras ( $0^{\text{kg}}, 8$  environ), rien ne démontrant *a priori* que  $\Theta$  n'est pas une fonction de la valeur absolue de  $O^2$  et des charges.

» M. Chauveau a énoncé avec réserves la proportionnalité de l'échauffement au raccourcissement pour une charge donnée. Cette proportionnalité ressort très mal, en effet, des observations brutes; mais elle devient presque parfaite si, admettant la loi parabolique ci-dessus de variation de l'échauffement en fonction de la charge, on compte, comme il est correct, les angles à partir du bas et non à partir de l'horizon, et si l'on ramène les variations de températures à ce qu'elles seraient si le moment du poids par rapport à l'articulation de l'avant-bras sur le bras restait constant.

» Réciproquement, M. Chauveau énonce une loi de proportionnalité de l'échauffement au travail  $W$ , loi qui semble vérifiée par l'expérience, si l'on tient compte uniquement des poids soulevés; mais cette proportionnalité s'évanouit si, remarquant que le travail est donné par la formule

$$W = l \sin \frac{\alpha_1 - \alpha_0}{2} \cos \frac{\alpha_1 + \alpha_0}{2} (2P + p)$$

[ $l$  étant la longueur de l'avant-bras ( $0^{\text{m}}, 275$  environ),  $\alpha_1$  et  $\alpha_0$  les angles extrêmes que fait l'avant-bras avec la verticale,  $P$  la charge soulevée,  $p$  le poids de l'avant-bras :  $0^{\text{kg}}, 84$ ], on calcule les rapports  $\frac{\theta_1 - \theta_0}{W}$  et  $\frac{\theta_1 - \theta_0}{P}$ ,  $\theta_1 - \theta_0$  étant la variation de température :

$P$ .	$\theta - \theta_0$ .	$\frac{\theta - \theta_0}{P}$ .	$\frac{\theta - \theta_0}{W}$ .
1 .....	0,052	0,052	1,36
3 .....	0,147	0,049	1,59
5 .....	0,238	0,048	1,63

» Le rapport  $\frac{\theta - \theta_0}{W}$  ne saurait être assimilé à une constante.

» Ces exemples, qu'il serait possible de multiplier, montrent combien il

est imprudent d'échafauder des calculs théoriques sur les données courantes de l'énergétique musculaire. »

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *Sur l'action toxique des Vers intestinaux.*

Note de MM. L. JAMMES et H. MANDOUL, présentée par M. Giard.

« Différents auteurs (Chanson, Von Linstow, Tauchon, Schaumann et Talquist, Nuttal, Messineo et Calamida, etc.) ont attribué, dans ces dernières années, une partie des troubles que provoquent, sur leurs hôtes, les Vers intestinaux à l'action de substances toxiques sécrétées par ces derniers. Les expériences sur lesquelles se basent ces auteurs n'ont pas donné, toutefois, des résultats entraînant la certitude et récemment, Cao, Jammes, Bézy, Ricardo Lynch, etc. ont déclaré, en se basant sur les faits cliniques ou sur l'expérimentation, n'avoir pu constater les effets toxiques signalés par leurs devanciers.

» Nous avons institué de nouvelles recherches en vue de préciser cette question si controversée des toxines helminthiques. Nos résultats sont fournis par l'observation de nombreux sujets parasités et par des études expérimentales.

» *Observations.* — Ces dernières portent sur l'ensemble des enfants traités au dispensaire de Toulouse depuis sa création (décembre 1890) et sur de nombreux animaux. Les observations faites au dispensaire montrent que, malgré la quantité relativement élevée des enfants hébergeant des Vers intestinaux, les troubles qui peuvent être rapportés à l'action de ces derniers sont très rares (environ 2 pour 100 des enfants parasités). De même l'examen des animaux (chevaux, bœufs, veaux, moutons présentés à l'abattoir, chiens) montre que la présence très fréquente de Vers dans leur intestin n'altère en rien leur santé. Une action toxique des Vers intestinaux est difficilement conciliable avec ces données.

» *Expériences.* — Nos expériences se composent d'inoculations faites avec des sucs de parasites sur divers animaux et d'auto-ingestions pratiquées par l'un des auteurs.

» *a.* Les sucs injectés proviennent de la trituration des corps des *Tænia inermis*, *expansa* et *serrata*, des *Ascaris vituli* et *megalocephala*. Certains de ces helminthes ont été broyés au sortir de l'intestin de l'hôte, alors qu'ils étaient encore en pleine vitalité et sous l'influence des conditions de vie normale; les autres ont été soumis, au préalable, en prévision du cas où leur toxicité se manifesterait, surtout dans des conditions anormales, à l'action plus ou moins prolongée de divers agents: sérum artificiel, eau distillée à des températures variables, irritation des téguments par des agents thermiques. Les sucs n'ont été que peu ou point dilués et stérilisés par filtration sur bougie ou, afin d'éviter les inconvénients qu'offre ce premier mode opératoire (rétention dans le filtre de certaines toxalbumines), par la pasteurisation (52°). Les injec-

tions ont été pratiquées sur des chiens, des cobayes, des lapins et des pigeons. Enfin, les voies sous-cutanée, intra-péritonéale, intra-veineuse, intra-rachidienne et intra-crânienne ont été utilisées. Des ensemencements témoins sur bouillon ont été faits chaque fois. Nous n'avons pu, au cours de ces expériences, dont le nombre total s'élève à quarante-trois, pour des raisons d'ordre matériel, injecter, chaque fois, les sucs des parasites sur des sujets de la même espèce que les hôtes naturels de ceux-ci (cheval, bœuf, veau, mouton). Cela n'a été possible que pour le chien.

» En aucune circonstance nous n'avons pu observer le moindre signe d'intoxication.

» *b.* Afin de rechercher encore les troubles que l'observation directe des hôtes et l'expérimentation sur les animaux n'ont pu mettre en évidence, l'un de nous, M. Jammes, a absorbé, à plusieurs reprises, des œufs d'helminthes vivant dans le tube digestif de l'homme (*Ascaris lumbricoides* et *Oxyurus vermicularis*). Six ingestions ont abouti au développement d'adultes de ces deux espèces, mais, à nul moment, des phénomènes attribuables à une action toxique n'ont pu être observés.

» De ces recherches, que nous nous proposons d'exposer en détail dans un prochain Mémoire, découlent les conclusions suivantes :

» 1° La production exceptionnelle de troubles chez les hôtes de Vers intestinaux vulgaires et l'innocuité des liquides extraits du corps de ces derniers tendent à démontrer que les manifestations morbides observées sur les hôtes ne peuvent être rapportées à des propriétés toxiques, habituelles, des Vers qu'ils hébergent.

» 2° Il semble plus rationnel de rattacher les troubles à des actions d'ordre essentiellement mécanique. Celles-ci sont suffisantes pour expliquer les phénomènes observés. Les irritations causées par les Vers sur la muqueuse intestinale peuvent être, en effet, le point de départ de désordres nombreux ; la symptomatologie de ces derniers ne différant d'ailleurs en rien de celle des troubles digestifs ordinaires. L'aspect des accidents revêt les formes les plus variées et se présente avec des intensités très différentes en rapport, d'une part, avec l'action du parasite : nombre, siège, mode de nutrition, déplacements, etc., d'autre part, avec la nature du terrain : degré de sensibilité des hôtes.

» A ces causes mécaniques essentielles peut s'ajouter, pour les *Ascaris*, l'action de la substance volatile, irritante dont les effets sur les muqueuses (conjonctive, pituitaire) ont été souvent signalés. Cette substance agit, peut-être, aussi, sur la muqueuse intestinale ; mais, s'il en est ainsi, elle a un rôle qui reste inappréciable dans la grande majorité des cas et son action est très localisée.

» Les Vers intestinaux doivent, en somme, être considérés non comme la cause efficiente des troubles qui coïncident parfois avec leur présence, mais comme des agents provocateurs, à rôle indirect, pouvant devenir,



dans certaines conditions, la cause occasionnelle de manifestations morbides variées. »

MÉTÉOROLOGIE. — *Observations de la station franco-scandinave de sondages aériens à Hald.* Note de M. L. TEISSERENC DE BORT, présentée par M. E. Mascart.

« J'ai l'honneur de présenter à l'Académie la publication contenant l'ensemble des observations recueillies à Hald, près Viborg (Danemark), par notre mission franco-scandinave de sondages aériens.

» Ces observations, prises dans l'air libre, à l'aide de cerfs-volants, de ballons-sondes, s'étendent de fin juillet 1902 à mai 1903 (1).

» Pendant d'assez longues périodes, on a maintenu les cerfs-volants en l'air d'une façon continue. La plus longue série a été de 26 heures 30 minutes, les 5 et 6 mars.

» Le choix des environs de Viborg a été déterminé par cette raison qu'un grand nombre de dépressions se croisent sur le Jutland danois, ainsi que les cartes dressées à cet effet par l'Institut météorologique de Copenhague l'ont fait voir.

» La station était installée au milieu d'un vaste terrain de bruyères parfaitement découvert qu'un grand propriétaire, M. Jagdemeister Krabbe, a bien voulu mettre à notre disposition. Un abri pouvant s'orienter dans toutes les directions, et analogue à celui de Trappes, renfermait le treuil électrique des cerfs-volants, et portait à son sommet un anémomètre enregistreur.

» Outre les observations météorologiques proprement dites, des séries de détermination de l'intensité de l'insolation ont été faites au moyen du pyrhéliomètre d'Angstrom, par MM. Holm et Jansson, nos collaborateurs suédois. Le maximum d'insolation, 1 p. c. 314, a été observé en juillet.

» Sans entrer ici dans la discussion des observations météorologiques recueillies, je signalerai quelques points particuliers.

» Les dépressions barométriques, de faible rayon, qui passent sur le Jutland s'annoncent ordinairement par un retour du vent inférieur au sud, ce mouvement se produisant sans que les courants supérieurs en soient affectés. La rotation du vent commence ainsi par en bas pour se montrer ensuite dans la région des cumulus et des alto-cumulus.

---

(1) Notre mission a reçu d'importants subsides de la Suède et du Danemark, et MM. Hildebrandsson, directeur de l'observatoire météorologique de l'Université d'Upsal, et Paulsen, directeur de l'Institut météorologique danois, nous ont prêté le concours le plus dévoué dont nous ne saurions trop les remercier.

» Les températures indiquées par les ballons-sondes ne sont pas notablement plus basses dans la mauvaise saison que celles que l'on observe dans les environs de Paris; mais nous devons signaler la décroissance de température très grande (0,9 pour 100<sup>m</sup>) indiquée par le ballon du 15 mars 1903 qui, à une altitude de 4400<sup>m</sup>, trouvait une température de  $-38^{\circ}$  alors qu'un ballon, lancé le même jour des environs de Paris, indiquait seulement  $-17^{\circ}$ . L'avant-veille, à la même hauteur, la température était voisine de  $-16^{\circ}$  à Paris et à Hald. Les températures au sol n'ont varié entre ces deux jours que de  $2^{\circ}$  pendant qu'elles se sont abaissées de plus de  $22^{\circ}$  dans l'atmosphère. C'est un exemple frappant de ce fait reconnu depuis peu que la variabilité du climat est plus grande à une certaine hauteur dans l'atmosphère que près du sol.

» Les observations par cerfs-volants ont permis de constater que, dans un grand nombre de cas, même avec des pressions assez basses, les vents de sud-ouest à nord-ouest diminuent de vitesse à une certaine altitude au-dessus du sol; tantôt l'affaiblissement a été graduel à mesure que l'altitude augmentait, tantôt le vent restait assez fort, s'accroissait même dans certaines zones, surtout au voisinage de la couche de nuages, pour diminuer brusquement au-dessus, au point que les cerfs-volants dans leur mouvement ascensionnel étaient arrêtés par une couche de vent faible comme par un plafond invisible.

» En observant la variation de la vitesse dans le temps, on a pu constater à plusieurs reprises qu'à un accroissement de vent notable menaçant de rompre la ligne de retenue des cerfs-volants succède une accalmie assez marquée pour que les cerfs-volants ne puissent plus se soutenir et tombent sur le sol, avec toute la ligne, d'une hauteur de plus de 1000<sup>m</sup>.

» Ces faits, et d'autres, observés par nous, à Trappes et sur la Méditerranée, prouvent combien il serait illusoire de raisonner sur les phénomènes de l'atmosphère comme s'ils étaient continus dans le temps et dans l'espace; les cas qui se rapprochent d'un régime permanent sont au contraire rares et limités à certaines situations atmosphériques. »

A 4 heures un quart l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 4 heures trois quarts.

G. D.



## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

## OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 13 JUIN 1904.

(Suite.)

*Relazione tra le facole e le protuberanze solari*; Nota 1<sup>a</sup> del Dottor E. TRINGALI. (Extr. de *Memorie della Società degli Spettroscopisti italiani*, Vol. XXXI, année 1902.) Catane, s. d.; 1 fasc. in-4°.

*Catalogo di 412 stelle fra 49°52' e 54°51' (1900,0) osservate al cerchio meridiano salmoiraghi e ridotte a 1900,0*, per E. MILLOSEVICH e E. TRINGALI. Catane, 1904; 1 fasc. in-4°.

*Sui danni prodotti alle piante dal ghiacciato dei giorni 19 e 20 aprile 1903*; breve Nota di N. PASSERINI. (Extr. de *Bullettino della Società botanica italiana*.) 1 fasc. in-8°.

*Sulla produttività del grano a differenti latitudini*, per NAPOLEONE PASSERINI. Florence, 1904; 1 fasc. in-8°.

*Analisi di campione di guano di pesci di Norvegia*, per N. PASSERINI. Florence, 1904; 1 fasc. in-8°.

*Influenza della irrigazione ortiva sulla composizione del mosto e sopra la produzione delle viti*, per N. PASSERINI. Florence, 1904; 1 fasc. in-8°.

*A general view of the genus Pinus*, by MAXWELL T. MASTERS. (Extr. de *Linnean Society's Journal Botany*, Vol. XXXV.) 1 fasc. in-8°.

*The Menominee iron-bearing district of Michigan*, by WILLIAM SHIRLEY BAYLEY. (United States geological Survey: *Monographs*, XLVI.) Washington, 1904; 1 vol. in-4°.

## OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 20 JUIN 1904.

*Leçons sur la propagation des ondes et les équations de l'Hydrodynamique*, par JACQUES HADAMARD. Paris, A. Hermann, 1903; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Maurice Levy.)

*Ponts et Chaussées, Service hydrométrique du Bassin de la Seine. Observations sur les cours d'eau et la pluie, centralisées pendant l'année 1902*, sous la direction de M. SALVA, Inspecteur général, par MM. F. LAUNAY, Ingénieur en chef et E. MAILLET, Ingénieur ordinaire. 1 fasc. in-f°.

*La grotte de Meyrannes (Gard)*, époque néolithique et époque du Bronze, par F. MAZAURIC, G. MINGAUD et L. VEDEL. Nîmes, 1904; 1 fasc. in-8°. (Hommage des auteurs.)

*Acide chlorophyllique*, par A. GUILLEMARE; 2<sup>e</sup> fascicule (suite et fin). Brive; imp. Roche, 1904; 1 fasc. in-4°. (Hommage de l'auteur.)



*Société de Médecine légale de France. Bulletin*; T. XVII. Clermont (Oise), 1901-1902; 1 vol. in-8°.

*Nature intime de l'Électricité, du Magnétisme et des Radiations*, par A. BERYDEL. Bruxelles-Paris, 1904; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

*Sulle varie ipotesi intese a spiegare l'effetto Pouillet*, per TITO MARTINI. Venise, 1904; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

*Geological literature added to the Geological Society's Library during the year ended december 31<sup>st</sup>, 1903*. Londres, 1904; 1 vol. in-8°.

*Subject list of works on Electricity, Magnetism and Electro-technics, in the Library of the Patent Office*. Patent Office Library series, n° 14. Bibliographical series, n° 11. Londres, 1904; 1 vol. in-12.

*Yearbook of the United States department of Agriculture*, 1903. Washington, 1904; 1 vol. in-8°.

*Tripang en tripangvisscheriji in Nederlandsch-Indie*, door J.-C. KONINGSBERGER, met 9 platen. (*Medeelingen 'Slands Plantentuin*, LXXI.) Batavia, 1904; 1 fasc. in-8°.

*Memoirs of the College of Science and Engineering Kyoto Imperial University*; Vol. I, n° 1. Kyoto, 1903; 4 fasc. in-8°.

*Anales del Museo nacional de Montevideo*; série II, entrega 1. *Nueva contribucion para el conocimiento de la flora del Uruguay*, por el Prof. J. ARECHAVALETA : *Ocho especies nuevas del orden de las Compuestas*. Montevideo, 1904; 1 fasc. in-8°.

*American chemical Journal*, edited by IRA REMSEN, President of the « Johns Hopkins University »; Vol. XXIX, n° 3-6; Vol. XXX, nos 1-5. Baltimore, 1903; 9 fasc. in-8°.

*The Technology quarterly and proceedings of the Society of Arts*, edited by ROBERT-P. BIGELOW; Vol. XVII, n° 1, march 1904. Boston, « Massachusetts Institute of Technology »; 1 fasc. in-4°.

*Observations publiées par l'Institut météorologique central de la Société des Sciences de Finlande*; Vol. XVI, XVII : *Observations météorologiques faites à Helsingfors en 1897, 1898. — État des glaces et des neiges en Finlande pendant l'hiver 1892-1893*, exposé par AXEL HEINRICHS. Helsingfors, 1904; 3 fasc. in-f°.

*Bulletins du Comité géologique*; Vol. XXII, nos 1-4, 1903. Saint-Petersbourg; 1 fasc. in-8°.

*Mémoires du Comité géologique*; Vol. XIII, n° 4; Vol. XV, n° 1; Vol. XIX, n° 2. Nouvelle série : livraisons 5-9, 12. Saint-Petersbourg, Leipzig, Paris, 1903; 9 fasc. in-4°.

## ERRATA.

(Séance du 20 juin 1904.)

Note de M. *Léon Guillet*, Nouvelles recherches sur la cémentation des aciers au carbone et des aciers spéciaux :

Page 1601, ligne 4, *au lieu de*  $C + CO^3 + Ba$ , lisez  $C + CO^3Ba$ .

Même page, ligne 2 après le Tableau, *au lieu de* Ce sont justement les aciers, lisez Ce sont justement les corps.

Note de M<sup>lle</sup> *Ch. Philoche*, Études sur l'action de la maltase. Constance du ferment. Influence des produits de la réaction :

Page 1635, dans la première série, *au lieu de*

{ Maltose 4 pour 100, lisez Maltose 4 pour 100.  
{ Glucose 2 pour 100,

Dans la deuxième série, *au lieu de*

{ Maltose 2 pour 100, lisez { Maltose 4 pour 100.  
{ Glucose 4 pour 100, { Glucose 2 pour 100.

FIN DU TOME CENT TRENTE-HUITIÈME.